

Valoración de las potencialidades del depósito arcilloso Almacenes en Cayo Guam para la producción de LC³

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autora: Leryanis Rodríguez Moreno

Moa, 2018



INSTITUTO SUPERIOR
MINERO METALÚRGICO DE MOA
Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ

**Departamento de Metalurgia - Química
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa**

VALORACIÓN DE LAS POTENCIALIDADES DEL DEPÓSITO ARCILLOSO ALMACENES EN CAYO GUAM PARA LA PRODUCCIÓN DE LC³

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Leryanis Rodríguez Moreno

Firma: _____

Tutores: Prof. Asist. Roger Samuel Almenares Reyes, Dr. C.

Firma: _____

Prof. Aux. Adrián Alujas Díaz, Dr. C.

Firma: _____

Prof. Tit. Carlos Leyva Rodríguez, Dr. C.

Firma: _____

Moa, 2018

DEDICATORIA

A mis padres Lerdis y Carlos

A mi hermana

A mi abuela Sara

A mi esposo

AGRADECIMIENTOS

Antes de todo pido disculpas a aquellos que olvide mencionar, a todos llegue mi más sincero agradecimiento. Haber desarrollado esta tesis es una un indicio de que ya estoy por lograr uno de mis sueños. Es por ello que, agradezco sinceramente:

A mi tutor Roger Samuel Almenares Reyes, por su inteligencia y dedicación en el desarrollo de esta tesis.

A mis cotutores Carlos Leyva y Adrián Alujas, por haber contribuido en el desarrollo de esta investigación.

A mis compañeros de aula por siempre apoyarme cuando más los necesité.

A mi amiga Isieris, que aunque se graduó primero que yo, siempre luchamos por graduarnos, ambas nos apoyábamos y siempre estuvo en los buenos y malos momentos.

A mi entrañable amigo Jean Baptiste Koffi Kadjo por sus valiosos consejos y siempre impulsarme a seguir adelante.

A mi amigo Ronmy, que fue uno de mis mayores apoyos en esta dura travesía.

A todos los profesores del departamento, que siempre me brindaron su apoyo y confianza, sinceramente les agradezco con todo mi corazón.

A mis padres, mi hermana, mi abuela, mis tíos, y primos, que siempre lucharon y dieron todo para que yo lograra realizar mi sueño, y que a pesar de muchas dificultades de salud por las que pasé, siempre me impulsaron a seguir adelante y a no rendirme nunca.

A mi gran familia les agradezco, por todo su amor y comprensión.

De manera especial, agradezco a mi esposo que me ayudó mucho, quien fue mi guía y mi apoyo en este duro camino de la carrera, por su amor y confianza incondicional.

A todos los que contribuyeron e hicieron posible que realizara este trabajo, espero les llegue mis más sincero agradecimiento, por todo el apoyo brindado, muchas gracias.

PENSAMIENTO

Cada trecho recorrido enriquece al peregrino y lo acerca un poco más a hacer realidad sus sueños.

Paulo Coelho

RESUMEN

La introducción del aglomerante ternario de base cemento, arcilla calcinada y caliza, está limitada, en parte, por la disponibilidad de materias primas adecuadas para su producción. En el presente trabajo se evalúan las potencialidades del depósito arcilloso Almacenes en Cayo Guam para ser empleado como material cementicio suplementario en la producción de cemento LC³. La materia prima fue caracterizada mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. La arcilla calcinada, el cemento ternario y el cemento Portland de referencia fueron caracterizados mediante la determinación de la distribución de tamaño de partículas. La reactividad puzolánica fue determinada mediante el índice de actividad de resistencia en sistemas cemento Portland – arcilla calcinada y el comportamiento físico-mecánico del cemento LC³ formulado fue seguido mediante resistencia a la compresión en morteros. El depósito arcilloso objeto de estudio se caracteriza por un relativamente alto contenido de óxido de aluminio y pérdida por ignición, lo cual está relacionado con el predominio de caolinita (~ 77 %), composición adecuada para ser considerado con potencial para su utilización como material cementicio suplementario. El índice de actividad de resistencia a los 28 días es 106,26 %, lo que indica una elevada reactividad puzolánica. Los morteros de aglomerante LC³ presentan un comportamiento similar al cemento ternario TAC-35. Se concluye que el material del depósito arcilloso Almacenes en Cayo Guam presenta potencialidades para ser utilizado en la industria de materiales de construcción como material cementicio suplementario para la fabricación del cemento ternario de tipo LC³.

ABSTRACT

The introduction of the cement-based ternary blend, calcined clay and limestone is limited, in part, by the availability of suitable raw materials for its production. In the present work, the potentialities of Almacenes clay deposit in Cayo Guam to be used as supplementary cementing material in LC³ cement production are assessed. The raw material was characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The calcined clay, ternary blend and reference Portland cement were characterized by the determination of the particle size distribution. The pozzolanic reactivity was determined by the strength activity index in Portland cement-calcined clay systems and the physico-mechanical behavior of the formulated LC³ cement was followed by compressive strength in mortars. The clay deposit under study is characterized by a relatively high content of aluminum oxide and loss by ignition, which is related to the predominance of kaolinite (~ 77%), suitable composition to be considered with potential for use as supplementary cementitious material. The strength activity index is 106,26 % at 28 day, indicating a high pozzolanic reactivity. The LC³ blend mortars have a similar behavior to the ternary cement TAC-35. It is concluded that the clay deposit material Almacenes in Cayo Guam has potential to be used in the construction materials industry as supplementary cementing material for the production of ternary cement type LC³.

ÍNDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	4
1.1 Contexto actual de la producción del cemento Portland	4
1.2 Contexto actual de los materiales cementicios suplementarios	6
1.3 Arcillas como materiales cementicios suplementarios	9
1.3.1 Arcillas y minerales arcillosos	9
1.3.2 Principales usos industriales de las arcillas caoliníticas.....	10
1.3.3 Reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas. Formas de activación	11
1.3.4 Arcillas caoliníticas de bajo grado como adición activa.....	12
1.4 Evaluación de la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas	13
1.5 Efecto de la adición de arcillas calcinadas como adición activa.....	15
1.6 Aglomerantes de base cemento P-35 - arcilla calcinada - caliza	15
1.7 Perspectivas de la introducción del LC ³ en Cuba.....	16
Conclusiones del capítulo 1	17
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
2.1 Selección de la materia prima	19
2.2 Descripción del depósito arcilloso	20
2.3 Toma y preparación de las muestras	21
2.4 Caracterización del material arcilloso en su estado natural y calcinado.....	25
2.5 Ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados	26
2.6 Metodología para la evaluación del comportamiento de los cementos ternarios en morteros	27
2.6.1 Preparación y formulación de los cementos	27
2.6.2 Determinación de la resistencia a la compresión en morteros.....	27
Conclusiones del capítulo 2	28

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	29
3.1 Resultados de la caracterización química	29
3.2 Resultados de la caracterización mineralógica	30
3.3 Caracterización granulométrica de los productos de calcinación	32
3.4 Resultados de la reactividad puzolánica	34
3.5 Comportamiento físico - mecánico en sistemas cementicios LC ³	36
3.6 Ventajas de la producción de cemento ternario LC ³	37
Conclusiones del capítulo 3	41
CONCLUSIONES	42
RECOMENDACIONES	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

La producción de cemento Portland (CP) crece continuamente, y se tiene con frecuencia como un indicador en el desarrollo de un país debido a que su producción está estrechamente relacionada con la actividad constructiva, y por consiguiente, a la actividad económica en general (Hendriks et al., 1998; Tironi, 2013).

La aplicación más importante del cemento está vinculada a su esencia en la fabricación del hormigón, material estimado como uno de los más utilizados y producidos en todo el mundo (Scrivener, 2014). Contradictoriamente, su proceso de fabricación es considerado el responsable del 7 % de las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera debido a los elevados volúmenes de producción a escala global, además de ser una industria altamente consumidora de energía, con alrededor de 7 % del consumo de energía total en el sector industrial (IEA/CSI-WBCSD, 2018).

La reducción del clínquer a través del empleo de Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) es una de las alternativas más satisfactorias para su desarrollo a corto y a mediano plazo, entre las definidas por la industria del cemento para mitigar su impacto negativo al medio ambiente (IEA/CSI-WBCSD, 2018).

En años recientes ha surgido un sistema cementicio ternario de base cemento, arcilla calcinada y caliza, conocido por sus siglas en inglés como LC³ (Limestone Calcined Clay Cement), que permite sustituir hasta 50 % de clínquer en el aglomerante (Martirena et al., 2016; Vizcaíno-Andrés et al., 2015; Vizcaíno, 2014). La Iniciativa de Sostenibilidad del Cemento (*Cement Sustainability Initiative*) prevé que el 27 % de la producción mundial para el 2050 estará basado en esta formulación (IEA/CSI-WBCSD, 2018).

Una de las mayores limitaciones para la introducción de este novedoso sistema cementicio se encuentra en la disponibilidad conocida de materias primas. Por tanto,

el mayor reto para el aumento de los niveles de sustitución de clínquer a partir del uso de MCS radica en la identificación y evaluación de fuentes de este tipo de materiales sobre la base de su disponibilidad regional, constituyendo esto la **situación problémica** del presente trabajo.

A partir de esta necesidad se formula como **problema de la investigación** en este trabajo:

¿Cómo identificar las potencialidades del depósito arcilloso Almacenes en Cayo Guam para su empleo como material cementicio suplementario en la producción de cementos LC³?

Objeto de estudio

Arcillas caoliníticas del depósito Almacenes en Cayo Guam

Objetivo General

Evaluar las potencialidades del depósito arcilloso Almacenes en Cayo Guam para ser empleado como material cementicio suplementario en la producción de cementos LC³.

Hipótesis

Si se aplica el procedimiento para la selección de depósitos arcillosos, a partir de su composición química y mineralógica, y el comportamiento físico–mecánico de los productos de calcinación en morteros, es posible identificar sus potencialidades como fuente de materiales cementicios suplementarios para la producción de sistemas cementicios LC³.

Objetivos específicos

- Caracterizar química y mineralógicamente las muestras de arcillas en su estado natural.
- Determinar la reactividad puzolánica de los productos de calcinación de las muestras compósito del depósito de arcilla.
- Evaluar el comportamiento físico–mecánico del sistema cementicio ternario de base cemento P-35 – arcilla calcinada – caliza.

Campo de acción

- Composición químico-mineralógica y comportamiento físico-mecánico de los cementos LC³.

Las **tareas de la investigación** que ayudan a cumplir con los objetivos planteados son las siguientes:

- Sistematización de la información bibliográfica relacionada con los materiales cementicios suplementarios y los cementos mezclados. Reactividad de las arcillas calcinas para su empleo como puzolanas en la formulación de sistemas cementicios ternario LC³.
- Selección y preparación de la muestra.
- Caracterización química y mineralógica de la arcilla natural.
- Activación de las arcillas por medio de la calcinación a 850 °C.
- Molienda de los productos de calcinación hasta alcanzar 90 % cernido por el tamiz 90 µm.
- Determinación de la reactividad puzolánica de los productos de calcinación.
- Formulación de los aglomerantes ternarios con sustitución de cemento P-35 por la combinación de arcilla calcinada – caliza.
- Evaluación del comportamiento físico – mecánico de los sistemas ternarios con mezcla de cemento P-35 – arcilla calcinada – caliza.
- Valoración de las perspectivas de utilización de LC³ en Moa.

1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En el capítulo se exponen y discuten las alternativas existentes para lograr la sostenibilidad de la producción de cemento. Se reconocen las perspectivas que ofrecen para Cuba las arcillas calcinadas. Se exponen los principales elementos teóricos que determinan la reactividad puzolánica de los diferentes materiales arcillosos en sistemas cementicios ternarios LC³.

1.1 Contexto actual de la producción del cemento Portland

La producción de Cemento Portland (CP) ha experimentado niveles ascendentes en los últimos años y se proyecta un incremento vertiginoso de un 12-23 % hasta el 2050 a partir de los niveles actuales de producción (IEA/CSI-WBCSD, 2018). En el proceso de producción se emiten grandes volúmenes de dióxido de carbono (7 %) a la atmósfera debido a su masiva producción a escala global, y se espera que se incremente en un 4 % a partir de un incremento de un 12 % de la producción de cemento (IEA/CSI-WBCSD, 2018).

Las principales razones por las que el cemento promete seguir siendo el aglomerante más importante en el sector de la construcción, es la disponibilidad de materias primas para su producción, las cuales se consideran desde el punto de vista geológico extensas y abundantes, y su agotamiento es poco probable en los próximos años (U.S. Geological Survey, 2018). Sin embargo, se considera una industria contaminante del medio ambiente y constituye una amenaza que acelera el cambio climático.

El incremento de la eficiencia energética, la transición al uso de los combustibles alternativos (combustibles con menos registros de carbono), la reducción del contenido de clínquer y la integración de la captura de carbono son las principales alternativas para la mitigación de las emisiones de CO₂, soportando la transición a la sostenibilidad del sector cementero (IEA/CSI-WBCSD, 2018). La integración de tecnologías

emergentes e innovadoras como la captura de carbono y la reducción del contenido de clínquer en el cemento están identificadas como las de mayor contribución a la reducción de grandes volúmenes de CO₂, con 48 % y 37 % de contribución, respectivamente. Las restantes, le siguen en este orden, el uso de los combustibles alternativos, y la eficiencia energética (IEA/CSI-WBCSD, 2018).

Dentro de las dos alternativas de mayor perspectiva, la reducción de clínquer, a través del empleo de Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) es una de las alternativas más prometedoras, para su desarrollo a corto y a mediano plazo. Esta además de contribuir a la reducción de las emisiones de CO₂ asociadas al proceso de producción, contribuye también al incremento de la producción.

La reducción del contenido de clínquer en el cemento a partir del empleo de MCS está limitada generalmente por la disminución de la velocidad de fraguado, sobre todo a edades tempranas, y la lenta cinética de reacción de muchos MCS en comparación con la relativamente rápida hidratación del cemento. Para algunos de estos materiales también se reporta un incremento en la demanda de agua, lo que provoca un efecto negativo sobre la reología (Cyr et al., 2005). Por lo común, para cementos de uso general se restringe el contenido de MCS en el cemento hasta un 35 % en masa. Aunque, recientemente se ha demostrado que este valor puede incrementarse hasta un 50 % a partir de la utilización de MCS con carácter hidráulico, como las escorias granuladas, o a partir de la combinación de varios tipos de MCS, como ocurre en los aglomerantes base clínquer-arcillas calcinadas-caliza (Makhloufi et al., 2015; Vizcaíno et al., 2015).

Dentro de las mayores limitaciones del empleo de los MCS se encuentra en su disponibilidad, debido a que muchos de estos materiales no se encuentran distribuidos uniformemente en la corteza terrestre. Por tanto, la sustitución de clínquer a partir del uso de MCS debe partir de la identificación y evaluación de nuevas fuentes materias primas sobre la base de su disponibilidad regional. Además, la incorporación en las normas y la aceptación por parte de los constructores y clientes también deben considerarse como limitaciones a tener en cuenta en las estrategias de producción y

mercado (WBCSD, 2015); temas que han ido avanzando en los últimos años a partir del desarrollo de nuevas estrategias (Rocha et al., 2018).

1.2 Contexto actual de los materiales cementicios suplementarios

La definición general de MCS abarca un gran número de materiales, que varían ampliamente en término de origen, composición química y mineralógica y características morfológicas (Almenares-Reyes, 2017). Los MCS comprenden aquellos materiales que muestran comportamiento hidráulico, que se endurecen en presencia de agua para formar productos cementicios en una reacción de hidratación (Snellings, 2011), y aquellos que muestran comportamiento puzolánico, los cuales se definen como materiales silíceos o aluminosilíceos, que por sí solos poseen poco o ningún valor cementante, pero que finamente divididos y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementicias (ASTM, 2008).

Se pueden distinguir dos categorías de MCS, los materiales de origen natural y los de origen artificial (Papadakis and Tsimas, 2002). El primer grupo consiste en materiales que pueden ser utilizados como MCS en su forma natural; en muchos casos, ellos solo necesitan preparación para obtener un tamaño de partículas adecuado por medio de procesos de trituración y/o molienda. El segundo grupo incluye a los de origen artificial, materiales que han sido sometidos a modificaciones químicas y estructurales (Almenares-Reyes, 2017).

Las cenizas y tobas volcánicas, pumitas o piedra pómez y tierras diatomeas, son los ejemplos más comunes de puzolanas naturales (Ramezaniapour, 2014). Otro de los materiales naturales que ha sido introducido como material cementicio suplementario en pequeñas cantidades es la caliza pulverizada sin calcinar (Damtoft et al., 2008; Ramezaniapour, 2014).

Entre las puzolanas artificiales más comunes se incluyen los subproductos o desechos de procesos industriales como son las cenizas volantes, las escorias granuladas de alto horno, y el humo de sílice; a este grupo se les suman las pizarras y arcillas calcinadas, los residuos de productos cerámicos, cenizas provenientes de procesos

agrícolas como las de cáscara de arroz y las de bagazo de caña (Toledo Filho et al., 2007; Villar-Cociña et al., 2009).

Las cenizas volantes conocidas por sus siglas en inglés *PFA* son un subproducto sólido que se obtiene por precipitación electrostática o mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbón y constituyen el MCS más utilizado en la industria del cemento como sustituto de clínquer (Barnett and Torres, 2010). Estas constituyen aproximadamente el 30 % de la producción de clínquer a nivel mundial. Sin embargo, alrededor del 90 % de la producción de cenizas volantes está centrada en Estados Unidos, Rusia, China, India, Australia y Sudáfrica, países donde se encuentran la mayor distribución de las reservas de carbón (Höök et al., 2008). Por lo tanto no debe ser considerada una alternativa para su empleo en Cuba.

Las escorias granuladas de alto horno (*GBFS*) constituyen, después de las cenizas volantes, el MCS más empleado en la producción de cemento (Humphreys and Mahasenan, 2002). Las escorias de alto horno pueden sustituir hasta un 70 % de clínquer en el aglomerante, pero la cantidad de escorias disponibles en todo el mundo actualmente representa solo el 5 % de la cantidad de clínquer producido (Scrivener, 2014). De manera similar a las cenizas volantes, su disponibilidad y localización dependen de la existencia de las industrias que las generan. Otra de las limitantes que tiene el uso de las escorias de alto horno, es el alto consumo de energía eléctrica para su molienda (Almenares-Reyes, 2017).

Por su parte el humo de sílice (*SF*), que es un subproducto de la producción de silicio o ferrosilicio y se considera uno de los MCS más reactivos (Khan and Siddique, 2011), no supera el millón de toneladas anuales y también presenta un elevado precio en el mercado internacional, que llega hasta los US\$ 800/t (Damineli and John, 2012). Su disponibilidad depende de la localización de la industria que los genera.

En Cuba, no se produce energía a partir de carbón a gran escala, no existen industrias de las cuales se obtengan subproductos como las *GBFS*, *PFA* y *SF*, por lo que estos materiales no deben ser considerados como una fuente alternativa de MCS.

Los puzolanas naturales constituyen otro de los sustitutos empleados en la producción de cemento. Las tobas volcánicas, vítreas y zeolitizadas, y las pumitas o piedra pómez son las más conocidas. Se reporta que los recursos estimados de estas puzolanas exceden varios miles de millones de toneladas de reservas en el mundo (U.S. Geological Survey, 2018), su distribución no es homogénea (Scrivener, 2014). En Cuba existe una amplia disponibilidad de estos materiales, pero debe señalarse que las prestaciones de los cementos con estas adiciones es generalmente baja (Almenares-Reyes, 2011).

Las arcillas calcinadas a partir de la calcinación de caolines y arcillas caoliníticas, ha constituido otras de las fuentes valoradas como MCS a escala industrial, con prestaciones similares o superiores a las del humo de sílice, las cenizas volantes y la mayoría de las puzolanas naturales (Juenger and Siddique, 2015).

Hace algunos años el uso a gran escala de metacaolín se vio limitado por la baja disponibilidad de yacimientos de alta pureza y la competencia con industrias ya establecidas durante muchos años como la cerámica y el papel (Harvey and Legaly, 2006; Murray, 2007; Pruett, 2015).

Investigaciones recientes han demostrado la posibilidad de obtener a partir de arcillas con solo un 40 % de caolinita un material reactivo con un comportamiento similar al metacaolín comercial, que permite sustituciones de hasta un 30 % en peso de CP en el aglomerante (Almenares-Reyes, 2017; Alujas, 2010; Castillo, 2010; Fernández, 2009).

Los depósitos arcillosos, con contenidos moderados de arcillas caoliníticas, son muy abundantes en las zonas tropicales y subtropicales (Harvey and Legaly, 2006), donde se concentra la demanda de materiales cementicios. Es por ello que se considera de manera general que las arcillas calcinadas constituyen el grupo de MCS con mayores potencialidades en los próximos años.

1.3 Arcillas como materiales cementicios suplementarios

1.3.1 Arcillas y minerales arcillosos

Son varias las literaturas donde se define las arcillas y los minerales arcillosos desde el punto de vista granulométrico y mineralógico (Bergaya and Lagaly, 2006). En el presente trabajo, con la finalidad de ajustarse a los objetivos de la investigación, se define la variante tomada por Almenares (Almenares-Reyes, 2017) basada en las propuestas en 1995 por la AIPEA (*Asociación Internacional Pour L'Etude des Argiles*) y la CMS (*Clay Minerals Society*). El término arcilla se refiere al material “natural”, compuesto fundamentalmente por uno y/o varios minerales arcillosos, que varían según la composición de la roca y el proceso que le da origen, y que suelen contener, otros minerales no arcillosos denominados minerales asociados, generalmente como componentes minoritarios. Por su parte, la definición de mineral arcilloso se define a aquellas especies de filosilicatos hidratados que son el producto de la meteorización de minerales primarios como los feldespatos o formados durante la alteración diagenética a bajas temperaturas.

En dependencia de las condiciones de intemperismo y de la composición química de la roca original, varios minerales arcillosos son favorecidos en su formación. Dentro de ellos, los más comunes son la caolinita, la montmorillonita, illita. En la Tabla 1.1 se presenta una clasificación general de los minerales arcillosos, que tienen cierto grado de estudio como material cementicio suplementario.

Tabla 1.1. Clasificación de los minerales arcillosos más comunes

Tipo de capa	Grupo	Carácter octaédrico	Carga	Especies minerales
1:1	Caolinita	Dioctaédrica	$z \sim 0$	Caolinita, dickita, nacrita y halloysita
2:1	Esmeclita	Dioctaédrica	$z \sim 0,2 - 0,6$	Montmorillonita, nontronita y beidelita, volkonskoita
		Trioctaédrica		Hectorita, saponita, sauconita, stevensita, swinefordita
	Illita	Dioctaédrica	$z \sim 0,6 - 0,9$	Illita, glauconita
		Trioctaédrica?		Está en discusión

1.3.2 Principales usos industriales de las arcillas caoliníticas

Las arcillas caoliníticas son extensivamente utilizadas en una amplia gama de industrias. Más del 60 % de la producción mundial de caolín es destinada a la industria del papel (Harvey and Legaly, 2006) y menos del 5 % se destina a la producción de metacaolín como MCS, que además compite con otros usos de mayor valor agregado como en la fabricación de porcelana, muebles sanitarios y lozas. En la mayoría de estas aplicaciones los niveles de tolerancia hacia la presencia de impurezas, tales como óxidos o hidróxidos de hierro, metales alcalinos y alcalinotérreos y presencia de otros minerales arcillosos son muy bajos (Murray, 2007; Pruett, 2015). En la Tabla 1.2 se presentan los niveles de impurezas tolerados en dependencia de las aplicaciones industriales más comunes de los caolines (Nkoumbou et al., 2009; Pruett, 2015; Tobón, 2004). En la mayoría de las aplicaciones de las arcillas la principal limitante es su contenido de hierro.

Tabla 1.2. Niveles de impurezas tolerados en las aplicaciones industriales más comunes de los caolines

Aplicación en	Niveles de impurezas tolerado
Papel	Recubrimiento: < 0,5 - 1,8 % Fe_2O_3 < 0,04 - 1,6 % TiO_2 Sin cuarzo abrasivo
	Relleno: <1 % Fe_2O_3 + TiO_2 , < 2 % cuarzo abrasivo
Cerámica	< 0,9 % Fe_2O_3 <0,1 % TiO_2 (Fe_2O_3 + TiO_2 < 1%) < 0,9 % otros óxidos cromóforos < 1,55 % K_2O < 3 % Fe_2O_3 + TiO_2 (Gres)
Pintura	< 0,8 % Fe_2O_3 < 0,8 % otros óxidos cromóforos
Plástico	< 2 % Na_2O < 2 % K_2O < 0,8 % Fe_2O_3
Cemento Blanco	< 1 % Fe_2O_3 < 1 % otros óxidos cromóforos < 1 % TiO_2

Por otra parte, el tratamiento de las arcillas caoliníticas para eliminar estas impurezas es técnicamente complejo y costoso (Murray, 2007). Por esto, la utilización de arcillas

caoliníticas como puzolanas, es una buena alternativa cuando no poseen las características necesarias en la industria del papel, la cerámica, entre otras aplicaciones de mayor valor agregado, pues no es necesario realizar el costoso tratamiento de estas.

Con frecuencia, los minerales arcillosos caoliníticos se encuentran formando parte de las arcillas comunes en las regiones tropicales y subtropicales, lo cual puede incrementar las potencialidades de su utilización, pues coincide su distribución geográfica con las zonas de mayor demanda de MCS.

1.3.3 Reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas. Formas de activación

Las arcillas en su estado natural poseen una estructura cristalina muy estable, de baja solubilidad química, lo cual reduce en gran medida la liberación de la sílice y alúmina presente, exhibiendo por tanto baja puzolanidad (Alujas, 2010; Danner, 2013). A pesar de las características anteriormente mencionadas, se han obtenido evidencias de cierta reactividad puzolánica de arcillas no calcinadas en combinación con cal, pero el rango en que las reacciones se desarrollan es demasiado lento y las resistencias no son lo suficientemente elevadas para que estas sean consideradas como MCS por la industria del cemento (He et al., 1995; Muller, 2005).

La caolinita es el mineral arcilloso que presenta mayor reactividad puzolánica (Fernández et al., 2011; He et al., 1995). Esto está relacionado con el relativamente alto contenido de grupos hidroxilos estructurales y su localización en la estructura cristalina de la arcilla, que favorecen el incremento en el desorden estructural durante el proceso de deshidroxilación, particularmente en la capa octaédrica (Fernández et al., 2011). Por el contrario, en los minerales arcillosos 2:1 la estructura se preserva parcialmente durante la deshidroxilación, con apenas un colapso de los espacios interlaminares y un menor desorden estructural en la capa octaédrica. Adicionalmente, la pérdida de los hidroxilos estructurales de los minerales del grupo 1:1, ocurre en un intervalo de temperatura relativamente corto en comparación con los minerales arcillosos 2:1, donde este proceso ocurre de manera gradual (Fernández et al., 2011; Garg and Skibsted, 2015).

La activación de las arcillas se realiza mediante la alteración o destrucción de su estructura cristalina. Las formas más comunes para lograr un incremento sustancial de la reactividad incluyen la molienda prolongada, la calcinación, el curado a elevadas temperaturas y la activación por medio de soluciones alcalinas (Cantu, 2001; Castillo, 2010; Shi and Day, 2001), dentro de los cuales, la activación térmica mediante calcinación es la forma más común y efectiva para modificar la estructura cristalina de las arcillas y alcanzar la máxima reactividad puzolánica (Day, 1990; Vizcayno et al., 2009). Por esta razón, en el presente trabajo se hace alusión solo a este método de activación.

La calcinación de las arcillas en una primera etapa de calentamiento facilita la extracción de las moléculas de agua libre, y a medida que aumenta la temperatura elimina también el agua combinada químicamente en su estructura interna, lo que incrementa el contenido de fases activas. El estado más reactivo ocurre cuando el material pierde completamente los grupos hidroxilos; durante este proceso se forma una estructura cuasi-amorfa en un estado metaestable, en el cual se reconoce la fuente de la actividad puzolánica. Si la temperatura se sigue incrementando, entonces ocurre la aglomeración de las partículas y re-cristalización en fases no activas como la mullita (Alujas, 2010; Danner, 2013).

Varios resultados demuestran que la caolinita, resulta ser la más activa fase una vez sometida a la calcinación, seguida por las esmectitas y las illitas, que requieren de temperaturas de calcinación más elevadas (Fernández et al., 2011; He et al., 1995).

1.3.4 Arcillas caoliníticas de bajo grado como adición activa

El empleo de las arcillas con un relativamente elevado contenido de impurezas y fracción arcillosa multicomponente, ha sido recientemente estudiadas como alternativa para la producción de MCS (Habert et al., 2009), lo cual ha ayudado a expandir los recursos de materiales arcillosos capaces de desarrollar actividad puzolánica una vez calcinados bajo condiciones específicas.

Las potencialidades del uso de minerales arcillosos con contenidos de caolinita de hasta un 40 %, en la obtención de un material reactivo con un comportamiento similar al metacaolín comercial, que permite sustituciones de hasta un 30 % de cemento en el

aglomerante, sin comprometer sus propiedades mecánicas y su durabilidad (Alujas, 2010; Castillo, 2010; Fernández, 2009).

La temperatura de activación de las arcillas con contenidos de caolinita moderados y presencia de otros minerales arcillosos, se desplaza a mayores valores con relación a los caolines relativamente puros (Alujas et al., 2015b). Es importante destacar que, aunque otros minerales arcillosos pueden aportar a la reactividad puzolánica, es el contenido de minerales del grupo de la caolinita el factor determinante en el potencial del material como fuente de MCS (Almenares-Reyes, 2017; Avet et al., 2016).

De acuerdo a estudios recientes, en términos de contenido de caolinita, las arcillas con contenidos de alrededor de 50 % se encuentra en el rango óptimo para su uso como MCS (Avet and Scrivener, 2016).

Dentro de las estrategias para suplir el esperado crecimiento de la demanda de cemento en nuestro país, se reconoce la importancia de analizar el potencial empleo de las arcillas localmente disponibles como materiales puzolánicos, especialmente de las arcillas caoliníticas (Almenares-Reyes, 2017), a lo cual está dirigido el presente trabajo.

En Cuba se han evaluados varias arcillas caoliníticas en el centro y oriente del país (Almenares-Reyes, 2017; Almenares-Reyes et al., 2016; Alujas et al., 2015b; Méndez-Herrada, 2015; Poll-Legrá et al., 2016; Vázquez Pérez, 2016). Los resultados constituyen una ventaja para el desarrollo de la industria del cemento y el incremento de la disponibilidad de materiales con posibilidades de ser empleados como MCS.

1.4 Evaluación de la reactividad puzolánica de las arcillas calcinadas

El origen multicausal de la reactividad puzolánica y la heterogeneidad de los materiales puzolánicos hace difícil concebir un único método que, con carácter general, permita evaluar el carácter puzolánico en condiciones equiparables para materiales de distinto origen y composición química. Existen diferentes métodos clasificados en directos e indirectos.

La mayoría de los métodos directos reportados para la evaluación de la reactividad puzolánica están basados en el consumo de Portlandita (Donatello et al., 2010; Tironi, 2013). No obstante, tiene limitaciones para la evaluación adecuada de las arcillas

calcinadas, pues es muy sensible al contenido de alúmina y para materiales insuficientemente calcinados pueden ocurrir fenómenos de intercambio catiónico, lo cual puede conducir a una sobreestimación de la reactividad puzolánica (Talero and Rahhal, 2009).

La determinación del índice de reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados es, sin dudas, el método indirecto más extendido para la evaluación de la reactividad puzolánica y se encuentra referenciado en los documentos normativos de casi todos los países (ASTM C311/C311M - 16, 2016; NC TS 527, 2013). Su principal ventaja consiste en la estrecha relación de sus resultados con el comportamiento de las puzolanas en la práctica. Sin embargo, los resultados de este tipo de ensayo dependen de la composición de fases del cemento, del grado de reacción, y del nivel de sustitución, pues el efecto *filler* se enmascara en los resultados a edades tempranas.

El método denominado ensayo o protocolo R³ por sus siglas en inglés (*Rapid, Relevant, Reliable*) es el método desarrollado hasta ahora con mayor efectividad para medir la reactividad de las arcillas calcinadas porque guarda una correlación lineal con los ensayos normalizados de resistencia a la compresión en los sistemas mezclados (Avet et al., 2016). Sin embargo, para llevar a cabo el método es necesario disponer de un calorímetro, equipamiento muy costoso y de difícil acceso en nuestro país, lo que limita su posibilidad de aplicación en lugares donde no se cuenta con esta técnica. Otro método reportado es la determinación de la solubilidad alcalina de las especies ricas en sílice y alúmina (He et al., 1995, 1994; Panagiotopoulou et al., 2007). Los valores de aluminio y silicio disueltos se toman como criterio de evaluación de la reactividad puzolánica del material. Es un método rápido y sencillo, que correlaciona muy bien con la solubilidad particularmente de aluminio y silicio y es viable cuando existe la técnica requerida para llevar a cabo el método.

Se ha desarrollado un nuevo método de selección de las arcillas naturales, el cual se basa en la composición química y mineralógica (Almenares-Reyes, 2017; Alujas Díaz et al., 2018). Este método indirecto es sencillo y correlaciona con la reactividad determinada mediante R³, solubilidad alcalina y la resistencia a la compresión.

1.5 Efecto de la adición de arcillas calcinadas como adición activa

El empleo de arcillas calcinadas como MCS es relativamente nuevo, pero existe gran cantidad de reportes en la literatura que dan seguridad sobre su contribución al mejoramiento de las propiedades físico-mecánicas incorporadas al cemento o al hormigón, así como a la durabilidad ante diferentes ambientes agresivos (Juenger and Siddique, 2015).

Para niveles de sustitución de hasta el 15 % se reporta que la sustitución del contenido de CP por arcilla calcinada produce el incremento de las resistencias a la compresión (Wild and Khatib, 1997). Otras investigaciones han probado con éxito que niveles de adición incluso mayores, como el 30 %, no afectan la resistencia a la compresión e inducen al refinamiento de la estructura de poros (Ambroise et al., 1994).

Se identifican tres elementos esenciales en la contribución de arcillas calcinadas sobre las propiedades mecánicas: el efecto relleno, la aceleración de la hidratación del CP por el fenómeno de nucleación, que se hace efectivo dentro de las primeras 24 horas, y la reacción puzolánica, que tiene su máximo desarrollo a partir de los 7 días para niveles de arcilla calcinada entre 5 y 30 % (Wild et al., 1996).

Otros estudios reportan que los cementos con adiciones de arcillas calcinadas exhiben un desarrollo de la resistencia más acelerado en las primeras edades, que otros MCS (Mostafa et al., 2010). Esto es una ventaja para el empleo de los referidos materiales en la producción de prefabricados.

Respecto a la durabilidad muchos autores han establecido que al utilizar los materiales puzolánicos como el metacaolín, se produce una disminución significativa en la permeabilidad, lo que reduce la movilidad de los agentes agresivos a través de la matriz cementicia (Castillo, 2010).

1.6 Aglomerantes de base cemento P-35 - arcilla calcinada - caliza

Sobre la base del aporte y las limitaciones de la incorporación de MCS en la formulación de cementos mezclados binarios, las arcillas calcinadas también han sido usadas como componente en mezclas ternarias de cemento Portland en combinación con escorias, cenizas volantes, microsílice, puzolanas naturales y caliza en sustitución

de determinados porcentajes de CP (Ghrici et al., 2007; Özbay et al., 2012; Vance et al., 2015, 2013).

La mezcla ternaria de carbonatos de calcio, cemento y cenizas volantes incrementa la reactividad del sistema cementicio por la interacción entre los carbonatos y las fases aluminosas del cemento y la ceniza volante (De Weerd et al., 2011a, 2011b; De Weerd et al. and Justnes, 2008). Sin embargo, los niveles de sustitución de CP se limitan a solo 35 %.

Otro estudio que ha sido reportado por investigadores del Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) y la *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (EPFL), en Suiza, demuestra que hasta el 45 % de sustitución se obtienen resistencias mecánicas superiores al CP desde edades tempranas como los 7 días e incluso para sustituciones del 60 % se logra el 93 % del rendimiento con respecto al CP (Antoni, 2013; Vizcaíno, 2014). El principio del nuevo cemento se basa en el mismo principio de De Weerd et al. (De Weerd et al., 2011a, 2011b; De Weerd et al. and Justnes, 2008), aprovechando la reacción sinérgica entre la alúmina presente en la arcilla calcinada y el carbonato de calcio contenido en la caliza (Antoni et al., 2012; Vizcaíno, 2014).

De esta forma, se puede considerar a la mezcla de arcillas caoliníticas calcinadas, ricas en alúmina reactiva, y a la caliza, fuente de carbonato, como una adición activa con alto potencial para la sustitución de elevados volúmenes de clínquer en el aglomerante.

1.7 Perspectivas de la introducción del LC³ en Cuba

En Cuba existen seis plantas de cemento, con una capacidad disponible de aproximadamente 2869 Mt de clínquer/año. Cuatro de estas fábricas poseen tecnología de producción mediante proceso húmedo. El 71 % del clínquer se produce en las fábricas con proceso seco, mientras que el resto son explotadas en mayor medida como plantas de molienda (Vizcaíno, 2014).

Según la Oficina Nacional de Estadística e Información (ONEI), al cierre del año 2015 se produjeron 1517,8 Mt de cemento gris, lo que representa un aprovechamiento del 53 % de la capacidad disponible (Almenares-Reyes, 2017). La conversión del proceso

húmedo al seco, o la instalación de modernas fábricas de cemento conlleva grandes inversiones que el país no está en condiciones de asumir en el corto y mediano plazo (Vizcaíno, 2014). Por ello varios estudios plantean que el empleo de estrategias que permitan incrementar los volúmenes de sustitución del clínquer, a partir de fuentes de MCS localmente disponibles es una alternativa prometedora, y que en nuestro país ha sido menos estudiada y explotada (Almenares-Reyes, 2017; Martirena et al., 2016). A la vez que puede contribuir a mitigar la carga ambiental generada.

El empleo de MCS como extensores de clínquer ha estado centrada solamente en el uso de tobas pero las cantidades que se pueden sustituir no supera el 35 %, según establece la norma cubana NC 96 (NC 96, 2011), debido a que cantidades superiores pueden provocar el detrimento de las propiedades mecánicas (Poon et al., 1999).

El surgimiento de la nueva familia de cementos LC³ permite incrementar los niveles de sustitución de clínquer y mantener o superar el comportamiento del cemento P-35, lo cual permite compensar los costos de la calcinación, a la vez que disminuye el impacto ambiental y sus costos de producción con respecto al CP (Martirena et al., 2016; Sánchez Berriel et al., 2016; Vizcaíno et al., 2015; Vizcaíno, 2014). Un cemento que ha sido utilizado para la producción de bloques huecos de hormigón, paneles, losas de cubierta, cimientos, postes de cerca, obras de fábrica, y elementos para túneles.

Es por ello que, a criterios de muchos investigadores, urge la necesidad de evaluar materias primas, relativamente cercanas a una fábrica de cemento o de una zona industrial con posibilidades para la instalación de facilidades para la calcinación de arcillas, mediante la caracterización de las materias primas involucradas y la evaluación de su comportamiento físico-mecánico para la producción de sistemas ternarios LC³.

Conclusiones del capítulo 1

- El empleo de arcillas calcinadas en la producción de cementos LC³ se presenta como la alternativa con mejores potencialidades para la mitigación del impacto ambiental de la industria de cemento, y a su vez, para suplir la creciente demanda nacional sobre la base de la capacidad de producción instalada.

- Dentro de las arcillas calcinadas son las arcillas caoliníticas con contenido de caolinita en la materia prima mayor de 40 %, las que exhiben mayor reactividad puzolánica una vez calcinadas.
- El insuficiente conocimiento sobre las características y disponibilidad de los depósitos de arcillas caoliníticas existentes en Cuba, capaces de ser utilizados para la producción de MCS, constituye una de las principales limitantes para el desarrollo y producción de cementos LC³.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se presentan y describen los materiales y métodos que se emplearon para la realización de la investigación.

2.1 Selección de la materia prima

El área de interés fundamental en esta investigación es la región de Moa, donde se conoce de numerosos depósitos con diferentes contenidos de caolinita y otras fases arcillosas que podrían ser aprovechadas para la obtención de MCS. Sobre la base de los estudios experimentales previos, el área más promisoría es Cayo Guam, con varios afloramientos evaluados con buenas potencialidades.

Estas cortezas aluminosas han sido recomendadas como materia prima de productos refractarios y de ladrillos cerámicos para la construcción (Njila et al., 2010; Njila and Díaz-Martínez, 2016; Pons et al., 1997; Pons and Leyva, 1996). Sin embargo, en la actualidad no son empleadas en ninguna de estas industrias.

Teniendo en cuenta que Moa es un municipio de gran desarrollo industrial y que actualmente se encuentra dentro de los programas de desarrollo integral priorizados por el país, las potencialidades de estas arcillas como fuente de MCS puede ir más allá de los usos y aplicaciones señaladas.

Los criterios de selección se basan generalmente en el contenido de caolinita en el material arcilloso, debido a su elevada reactividad en comparación otros minerales arcillosos (Fernández et al., 2011; Garg and Skibsted, 2014; He et al., 1995; Tironi, 2013). Recientemente fue creado un procedimiento para la selección de este tipo de material basado en criterios químicos y mineralógicos (Almenares-Reyes, 2017). El procedimiento se presenta de forma esquemática en la Figura 2.1.

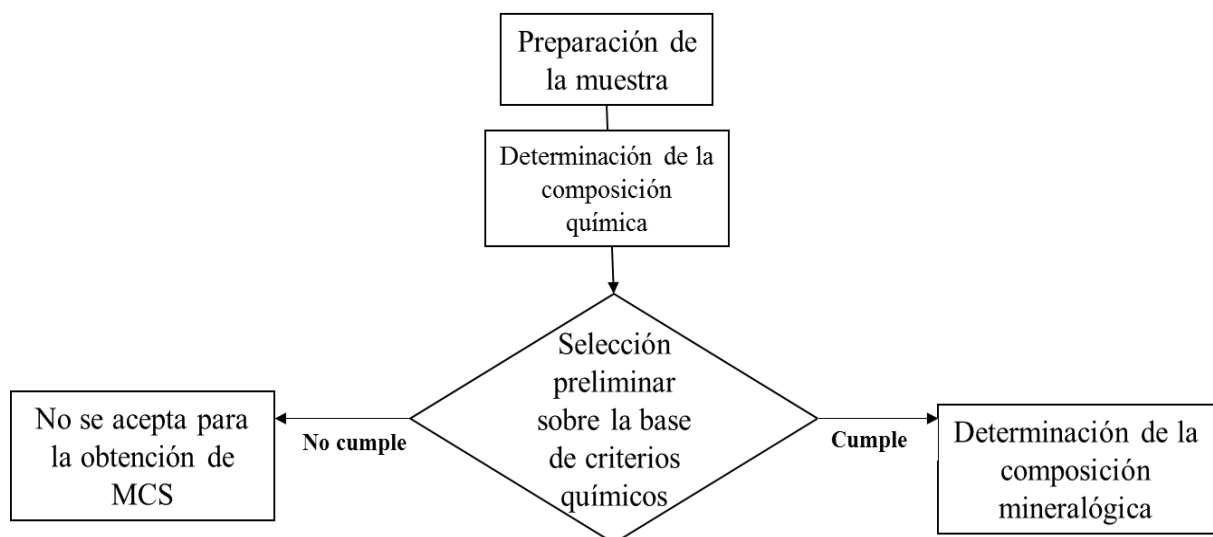


Figura 2.1. Procedimiento para la evaluación preliminar de las potencialidades de los depósitos arcillosos como fuente de MCS. Fuente: (Almenares-Reyes, 2017)

Los criterios de selección para que un material arcilloso se pueda considerar, de forma preliminar, con cualidades para ser empleado como fuente de materia prima para la obtención de MCS, se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Criterios establecidos para la selección preliminar

Criterios límites	
Al ₂ O ₃	>18,0 %
CaO	<5,0 %
SO ₃	<3,0 %
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	>0,3
PPI	>7,0 %
Contenido de caolinita	>40,0 %

2.2 Descripción del depósito arcilloso

El sector analizado está ubicado a 1 km de la carretera Moa – Baracoa, a unos 15 m al suroeste de los almacenes de Camarioca en Cayo Guam, por la vía del camino viejo. Aflora una corteza de gabros meteorizados que han dado lugar a una potente corteza de material arcilloso de elevada plasticidad con algunas intercalaciones de gabros menos afectados por el intemperismo en comparación con el material más abundante que se observa.

El área que ocupa el depósito donde afloran estas capas meteorizadas bien expuestas es de aproximadamente 150 m de longitud y 60 m de ancho (9000 m²), con una potencia promedio de material útil de 8 m y 2 m de material estéril compuesto por un

material no arcilloso (gabros poco alterados y óxidos e hidróxidos de hierro intercalados y una pequeña capa vegetal).

La génesis del yacimiento está determinada por la alteración de los feldespatos producto de la meteorización de los gabroides (Njila et al., 2010; Njila and Díaz-Martínez, 2016) de acuerdo a los estudios realizados en otras áreas aledañas que se localizan otros afloramientos con características similares.

2.3 Toma y preparación de las muestras

La toma de la muestra se produjo con la asesoría de especialistas del departamento de Geología del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Fueron seleccionados cuatro perfiles en el depósito, a una distancia de 30 m, a partir de la aflorabilidad del material arcilloso. Las coordenadas de cada perfil se presentan en la Tabla 2.2.

El muestreo se realizó por el método de surco continuo, de modo que se abarcaron las diferentes litologías del afloramiento con el objetivo de obtener una muestra representativa a todo lo largo de los perfiles de meteorización. De cada surco fueron tomados alrededor de 5 kg y mezclados para conformar una muestra compósito de 20 kg.

Tabla 2.2. Coordenadas de los perfiles en el sistema de referencia WGS 84

Puntos	X	Y
1	20.601954	74.838887
2	20.601863	74.838559
3	20.601716	74.838434
4	20.602123	74.838137

Las muestras básicas individuales fueron homogeneizadas mediante el método del cono y el anillo (Mitrofánov, 1982), el cual consistió en mezclar el material para posteriormente apilarlo en forma de un cono (Figura 2.2a). Este se aplasta en forma de pastel (Figura 2.2b) y se divide con una pala o espátula en forma de cruz en cuatro partes iguales (Figura 2.2c). Se retiran dos cuartos opuestos y las otras dos restantes partes (Figura 2.2d) forman la nueva muestra. El proceso se repite hasta obtener el tamaño adecuado de la muestra para su posterior utilización en los análisis y ensayos previstos. La muestra compósito resultante fue dividida en un cortador de Rifles y se

seleccionó la mitad para someterla a un proceso de calcinación para activar la arcilla. La otra mitad fue dividida otras tres veces para seleccionar las muestras a utilizar para la caracterización química y mineralógica mediante Fluorescencia de rayos X (FRX), Difracción de rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (ATG).

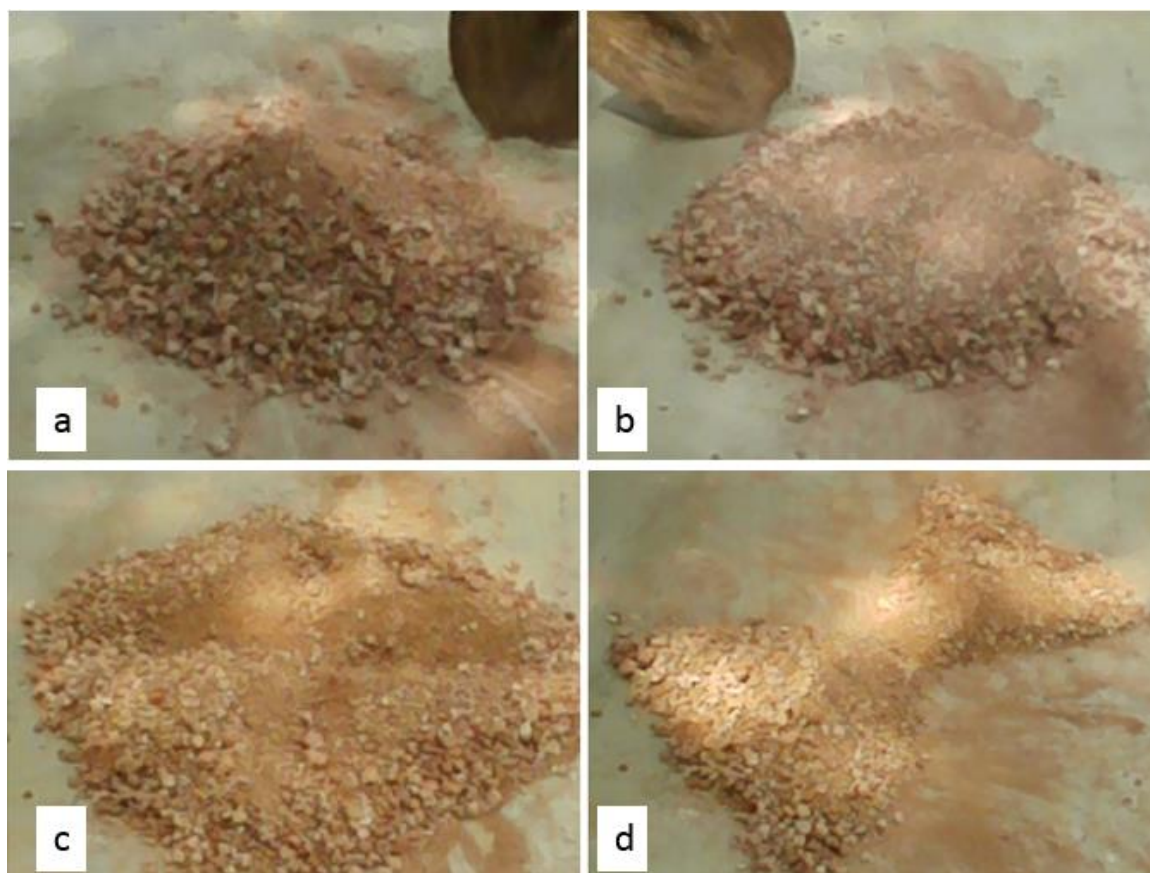


Figura 2.2. Proceso de homogeneización mediante el método del cono y el anillo.

La muestra compósito de 5 kg seleccionada fue sometida a un proceso de activación térmica a través del empleo de la calcinación estacionaria en una mufla de laboratorio española marca J.P Selecta 2000-367 (Figura 2.3). Previo a la calcinación, el material arcilloso fue secado en una estufa marca DHG 9146A a 120 °C durante 24 horas para eliminar la humedad natural. La muestra fue calcinada a 850 °C, por considerarse que esta es la temperatura donde se han obtenido los mejores resultados para otros afloramientos en la región de Cayo Guam (Almenares-Reyes et al., 2016; Méndez-Herrada, 2015).

El material calcinado fue enfriado rápidamente en una bandeja de metal con el objetivo de garantizar su máxima reactividad (Figura 2.4). El procedimiento descrito pretende simular, en cierta medida, el tratamiento que sufre la arcilla durante su calcinación en un horno rotatorio, donde el material se seca y tritura parcialmente producto de los gases calientes y de la rotación del horno, respectivamente.



Figura 2.3. Horno eléctrico J.P Selecta 2000-367

La arcilla calcinada se sometió a un proceso de reducción de tamaño en un molino de bolas de 19,5 cm de diámetro interior y 24 cm de longitud (Figura 2.5), que se encuentra en el laboratorio de beneficio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, hasta alcanzar una granulometría de 90 % pasado por el tamiz 90 μm para la preparación formulación de los cementos y preparación de los morteros.



Figura 2.4. Material calcinado esparcido en una bandeja de metal



Figura 2.5. Molino de bolas empelado para preparación de la arcilla calcinada

2.4 Caracterización del material arcilloso en su estado natural y calcinado

A la muestra compósito se le realizó una caracterización químico–mineralógica mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (ATG).

Las determinaciones de la composición química mediante FRX fueron realizadas empleando un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rodio (Rh). Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, con un colimador con ángulo de divergencia 0,46°; PET para Al, Si, P y Mn con un colimador con un ángulo de divergencia 0,23 grados y LiF200 con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23° para el resto de los elementos analizados.

El análisis de la composición mineralógica a partir de los resultados de DRX se realizó utilizando el software HighScore Plus 3.0.2 (2011), mediante subrutinas programadas para la identificación de fases minerales utilizando las bases de datos PDF 2 (2004) y COD (2015), teniendo en cuenta la composición química de las muestras. El difractograma se realizó empleando un difractómetro Panalytical Xpert Pro MPD, con radiación CuK α y una rejilla de divergencia de 0,5°. Las muestras fueron analizadas entre los 4 y los 80° (2 θ), a un paso angular de 0,017° y un tiempo por paso de 80 segundos.

Para el análisis del comportamiento térmico mediante análisis termogravimétrico (ATG) se usó un instrumento Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 30 °C hasta 1000 °C. El contenido de caolinita fue calculado a partir de la modificación de la ecuación reportada por Almenares (Almenares-Reyes, 2017) y (Alujas Díaz et al., 2018). La se presenta en la ecuación 2.1. Esta forma de expresar el contenido total de minerales arcillosos de un material será utilizada a lo largo del presente trabajo.

$$K^E = \frac{m(350\text{ }^{\circ}\text{C}) - m(650\text{ }^{\circ}\text{C})}{m(200\text{ }^{\circ}\text{C}) \cdot 0,1396} \quad 2.1$$

El análisis de la distribución granulométrica de las arcillas calcinadas y molidas, del cemento Portland P-35 y el cemento ternario LC³, se realizó en suspensión acuosa, homogeneizada mediante dispersión ultrasónica. Para las mediciones fue empleado

un granulómetro Malvern Mastersizer con un láser tipo S, que permite determinaciones de tamaño de partícula en el orden de las 0,05 y 900 µm. Se realizaron tres replicas para cada ensayo.

2.5 Ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados

La determinación del índice de reactividad puzolánica mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados CP – Puzolana es el método indirecto más extendido para la evaluación de la reactividad puzolánica y se encuentra referenciado en los documentos normativos de diferentes países (ASTM C311/C311M - 16, 2016; NC TS 527, 2013). Su principal ventaja consiste en la estrecha relación de sus resultados con el comportamiento de las puzolanas en la práctica.

La reactividad puzolánica de la arcilla calcinada fue evaluada mediante resistencia a la compresión en morteros estandarizados en sistemas cemento Portland - Puzolana. La resistencia a la compresión de los productos de calcinación a 850 °C fue determinada mediante ensayos de resistencia a la compresión en morteros normalizados. El porcentaje de sustitución de cemento por arcilla calcinada fue de un 30 %. Se preparó adicionalmente una serie de referencia con un 100 % de P-35. La preparación de los morteros y los ensayos de resistencia mecánica se realizaron de acuerdo con las especificaciones de la norma NC 506:2013 (NC 506, 2013). Los ensayos se practicaron a las edades de 3, 7 y 28 días.

El índice de actividad de resistencia fue determinado a partir del procedimiento que presenta la norma NC TS 527 (NC TS 527, 2013), través de la ecuación 2.2.

$$IAR = \frac{A}{B} \cdot 100 \quad 2.2$$

Donde:

IAR: Índice de actividad de resistencia

A: Promedio de la resistencia a la compresión de los morteros de ensayo (30 % puzolana y 70 de cemento P-35), MPa.

B: Promedio de la resistencia a la compresión de los morteros patrones (100 % cemento Portland), MPa.

2.6 Metodología para la evaluación del comportamiento de los cementos ternarios en morteros

2.6.1 Preparación y formulación de los cementos

Para la formulación de los sistemas cementicios ternarios se empleó la arcilla calcinada objeto de estudio, cemento P-35 y caliza del yacimiento Pilón en Mayarí. El criterio de selección fundamental de la caliza es que el material se emplea en Moa para la producción polvo de piedra, factor que influyen de manera positiva en un escenario productivo de cemento con adición de caliza y arcilla calcinada como MCS.

En la Tabla 2.3 se presenta la composición química de la caliza y cemento P-35 determinada también por FRX en las condiciones explicadas en el acápite 2.2.

Tabla 2.3 Composición química del aglomerante P-35										
Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PPI	SO ₃	RI	CaCO ₃	CaOlibre
Caliza	3,02	0,94	0,49	51,49	0,71	41,74	-	-	91,90	-
P-35	20,37	4,55	3,08	62,91	1,15	3,49	2,49	1,41	-	1,1

Los componentes fueron mezclados durante 5 minutos en el molino de bolas del laboratorio de beneficio del ISMMM. La cantidad de cada material que constituye el cemento empleado para la evaluación de la resistencia en morteros normalizados, se pesó en una balanza semi-analítica con una precisión de ± 1 mg, en las proporciones que se presentan en la Tabla 2.4, para formular un cemento ternario TCA-25, según la norma cubana NC 1208 (NC 1208, 2017). Las muestras fueron envasadas y preservadas en bolsas plásticas hasta el momento de su evaluación en morteros.

Tabla 2.4 Proporciones de las materias primas utilizadas para elaborar los cementos				
Aglomerante	Cemento P-35, g 55 %	Caliza, g 15 %	Arcilla calcinada, g 30 %	Masa Total, g
TAC	247,5	67,5	135	450

2.6.2 Determinación de la resistencia a la compresión en morteros

La resistencia a la compresión de los morteros de cementos ternarios fue determinada de forma similar a los ensayos de resistencia a la compresión practicados en morteros CP-Puzolana. Se prepararon prismas de mortero mediante los procedimientos descritos en la norma NC 506:2013 (NC 506, 2013). Cada serie de mortero contiene

450 g de cemento, 1350 g de arena normalizada. En todos los casos se utilizó una relación agua/aglomerante de 0,5 como lo exige la norma.

Los prismas fueron sometidos a ensayos de resistencia a la compresión a las edades de 3, 7 y 28 días, usando una prensa hidráulica de 300 kN. El cemento P-35 sin adiciones, cuya composición se presenta en la Tabla 2.2, fue utilizado para la preparación de una serie de referencia.

Conclusiones del capítulo 2

- Las técnicas empleadas para la caracterización química, mineralógica y físico-mecánicas de las muestras de arcillas son adecuadas para la obtención de resultados proyectados en la investigación.
- Las características que presenta el depósito arcilloso analizado, hace de este una materia prima con posibilidades de ser valorada para la producción de MCS.
- El procedimiento empleado para la selección de la materia prima es una herramienta rápida, sencilla y confiable para la determinación de las potencialidades de un depósito arcilloso como fuente de MCS.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1 Resultados de la caracterización química

Los resultados de composición química determinados por FRX presentados en la Tabla 3.1, muestran que el contenido de óxidos fundamentales (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) es de 80 %, lo cual cumple con la normativa cubana NC TS 528 (NC TS 528, 2013), para las puzolanas clase N (naturales calcinadas y sin calcinar).

Tabla 3.1. Composición química de la muestra natural y pérdida por ignición (PPI) en %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Mn_2O_3	Otros	PPI
42,52	32,17	11,31	0,04	0,28	0,10	0,12	0,22	0,03	0,09	0,22	12,88

El contenido promedio de Al_2O_3 es superior al 18 %, lo cual es indicativo de la presencia de fases ricas en aluminio. El relativamente alto contenido de hierro reportado como Fe_2O_3 puede estar asociado, fundamentalmente, a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro como se evidencia en el color rojizo de las muestras, lo cual es común en este tipo de depósitos, y es superior en todos los casos a las especificaciones de los niveles de impurezas tolerados en la mayoría de las aplicaciones industriales de los caolines.

La muestra presenta relativamente bajos niveles de óxido alcalinos, óxido de magnesio. Esto sugiere que esta materia prima no contiene, al menos de manera significativa, minerales arcillosos del grupo 2:1. Los bajos contenidos de óxido de calcio y trióxido de azufre, indican que la muestra no presenta carbonatos o sulfuros y sulfatos, respectivamente.

Las características de este material arcilloso producto del intemperismo de gabros, presenta una relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (~0,76), cercana a la relación teórica para los minerales del grupo de la caolinita (~0,85). Los relativamente bajos contenidos de elementos alcalinos y alcalino-térreos, sugieren que han sido lavados durante el

proceso de formación de la corteza de intemperismo.

Como se puede observar en la Tabla 3.2, la muestra compósito evaluada cumple con los requisitos preliminares de composición química. Esta consideración permite continuar la evaluación de la materia prima.

Tabla 3.2. Comparación de los criterios establecidos para la selección preliminar

	Criterios límites	Contenido en el material evaluado
Al ₂ O ₃	>18,00 %	32,17 %
CaO	<5,00 %	0,04 %
SO ₃	<3,00 %	0,10 %
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	>0,30	0,76
PPI	>7,00 %	12,88 %

Por otro lado, esta composición es similar a las obtenidas por otros autores para muestras de la región de Cayo Guam (Poll-Legrá et al., 2016 ; Almenares-Reyes et al., 2016), esto demuestra la similitud de la composición de los afloramientos de la zona.

3.2 Resultados de la caracterización mineralógica

El análisis de la composición química se confirma en la caracterización mineralógica que se presenta en la Figura 3.1, donde se identifica la presencia de caolinita como fase arcillosa predominante. El depósito producto del intemperismo de rocas básicas, es también rico en óxidos e hidróxidos de hierro, que se forman de conjunto con los minerales arcillosos durante el proceso de meteorización.

No se observan minerales como la montmorillonita, illita y feldespatos, lo cual tiene relación con la composición química, que presentan bajos contenidos de óxido de sodio, óxido de potasio y óxido de magnesio. De forma similar, no se observan sulfatos, sulfuros y carbonatos que puedan limitar la reactividad del material.

Los principales cambios que ocurren con el aumento de la temperatura se presentan en la Figura 3.2. En la muestra se observa una pérdida de masa a temperaturas inferiores a 200 °C, asociada a la pérdida de agua absorbida superficialmente en la muestra. El efecto menos intenso observado entre los 200 °C y los 330 °C para las muestras se atribuye a la descomposición de hidróxidos de hierro presentes en el

material (goethita). La pérdida de masa que se manifiesta entre los 330 °C y los 800 °C corresponde a la deshidroxilación de los minerales arcillosos presentes en las muestras analizadas (caolinita).

El contenido total de minerales arcillosos cuantificado mediante ATG en el intervalo de pérdida de masa correspondiente a la pérdida de los grupos OH⁻ estructurales de la caolinita según la ecuación modificada a partir de Almenares (Almenares-Reyes, 2017) y Alujas (Alujas Díaz et al., 2018) es de 77 %.

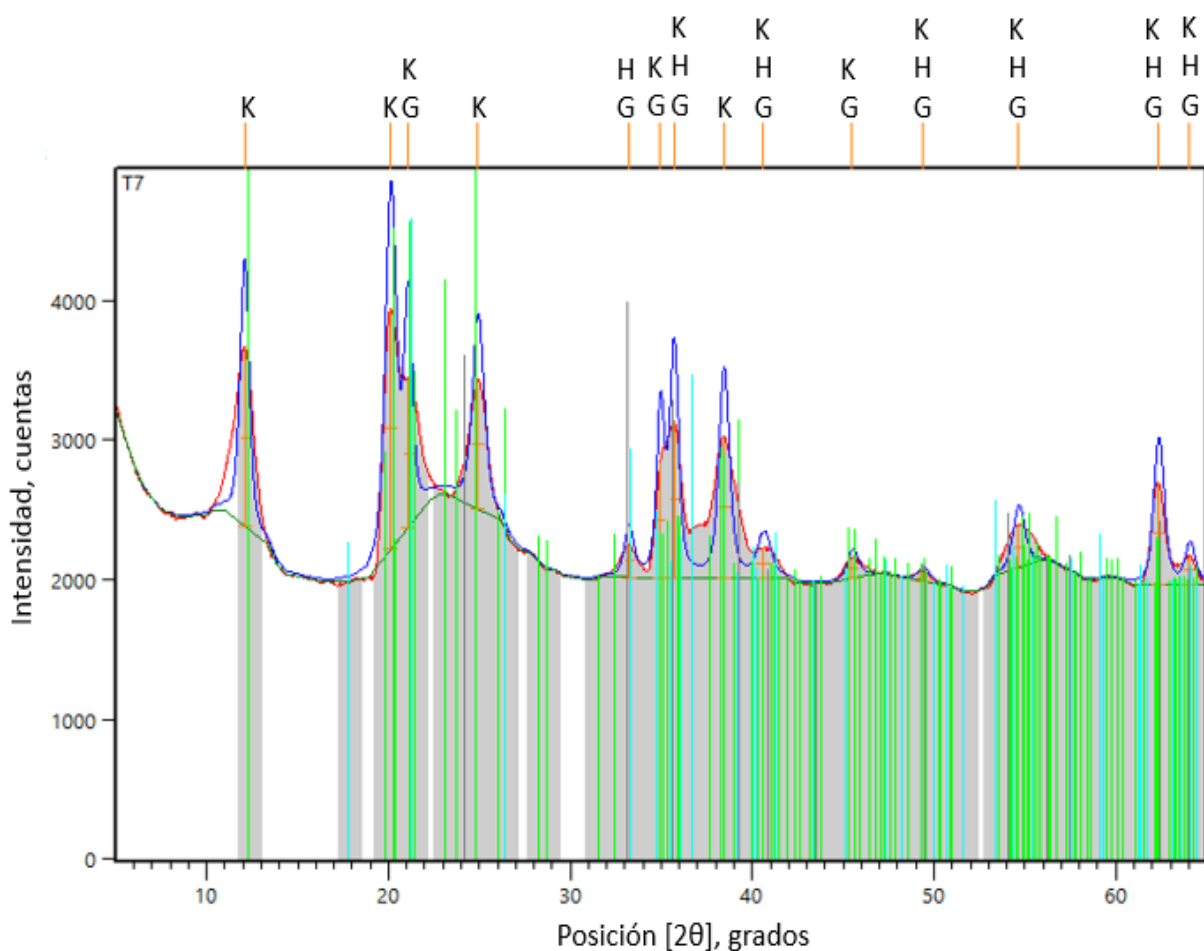


Figura 3.1. Difractograma de la muestra compósito de arcillas. K: caolinita; H: hematita; G: goethita.

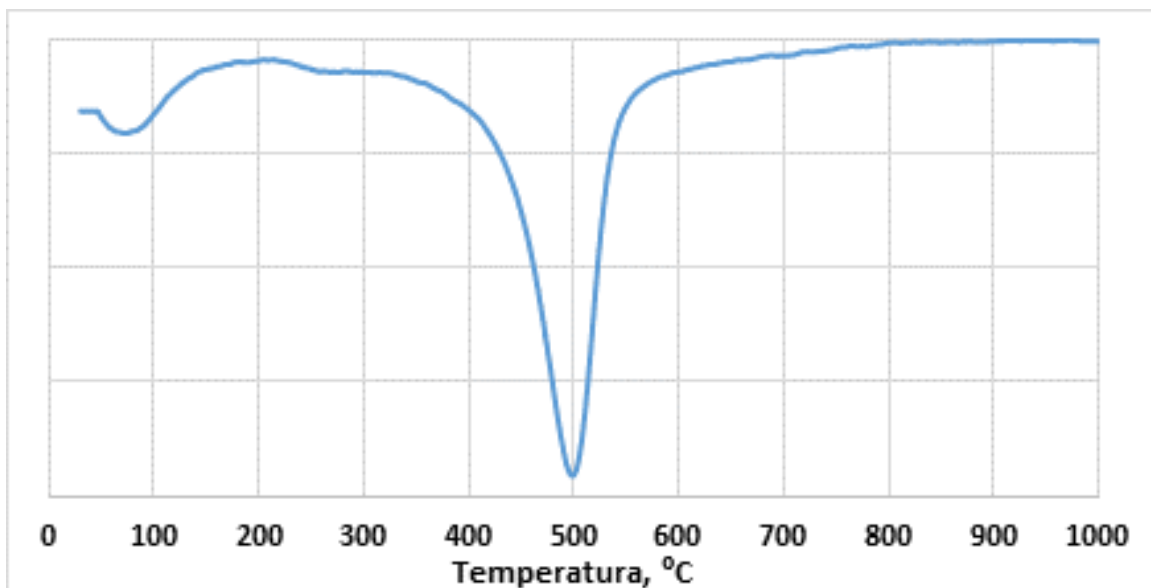


Figura 3.2. TGD de la muestra compósito de arcillas

La identificación positiva de minerales del grupo 1:1, con contenido de caolinita superior a 40 % (Almenares-Reyes, 2017; Alujas et al., 2015b; Avet et al., 2016), y un alto contenido de alúmina (Alujas et al., 2015a) muestran las potencialidades de utilización de depósito arcilloso para su empleo como fuente de MCS en la producción de LC³.

3.3 Caracterización granulométrica de los productos de calcinación

Los resultados de la distribución de tamaño de partículas se muestran en la Figura 3.3. Se puede apreciar, de forma general, que las muestras calcinadas a 850 °C presentan una distribución de tamaño de partícula fina, con el 90 % de las partículas cernidas por el tamiz 32 μm y un tamaño máximo de partícula de 120 μm . Según establece la norma cubana NC TS-528 (NC TS 528, 2013), un material para ser empleado como adición puzolánica debe tener un 66 % de material cernido por el tamiz 45 μm , por lo que se considera que este material presenta características adecuadas para su uso como puzolanas. Mientras que para el cemento ternario compuesto por cemento P-35, arcilla calcinada y caliza, el 90 % de las partículas pasan por el tamiz 43,84 μm con un tamaño máximo de 302 μm (Figura 3.4).

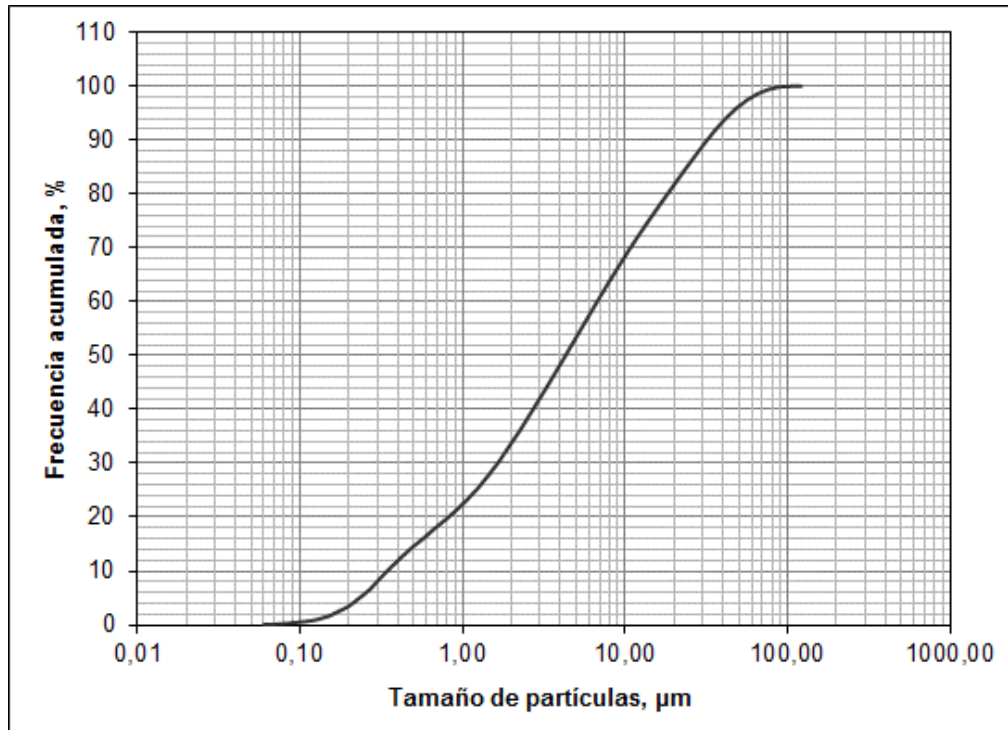


Figura 3.3. Característica de tamaño de la arcilla calcinada

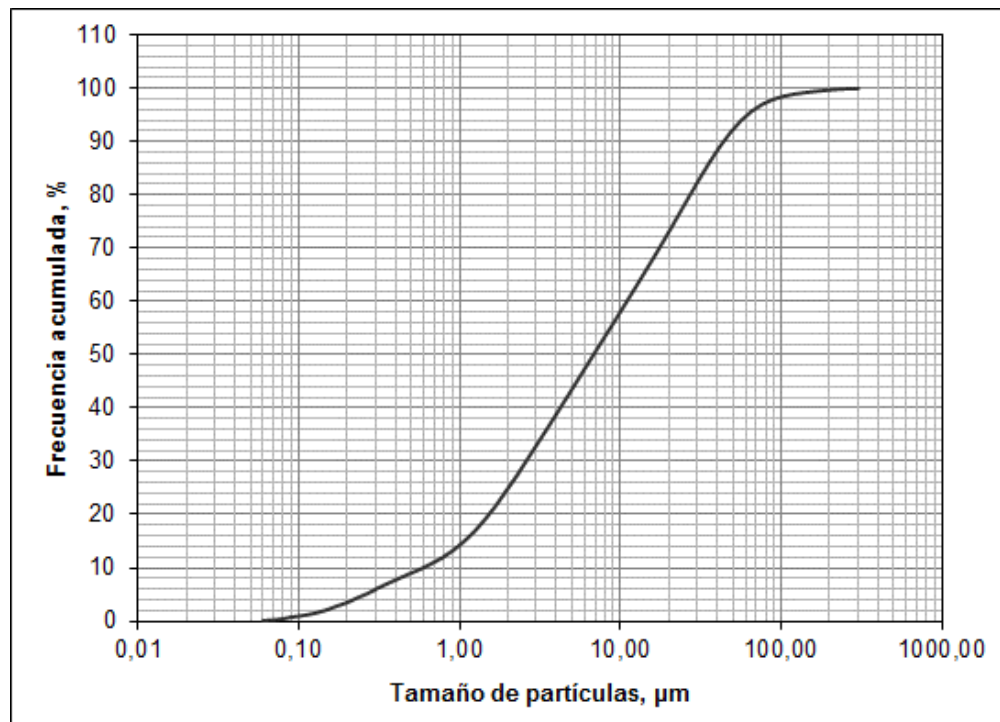


Figura 3.4. Característica de tamaño del cemento ternario LC³

A partir de la comparación de ambos resultados, el cemento presenta una distribución granulométrica que se desplaza a fracciones más gruesas con un tamaño máximo de partícula mayor que la arcilla calcinada molida. Este comportamiento puede estar dado por la presencia de caliza en el sistema, que es un material con menor molibilidad en comparación con la arcilla calcinada (Pérez et al., 2018) y a la granulometría del cemento P-35 empleado para la mezcla, el cual presenta un 90 % pasado por el tamiz 67,52 μm , con un tamaño máximo de 229,08 μm (Figura 3.5).

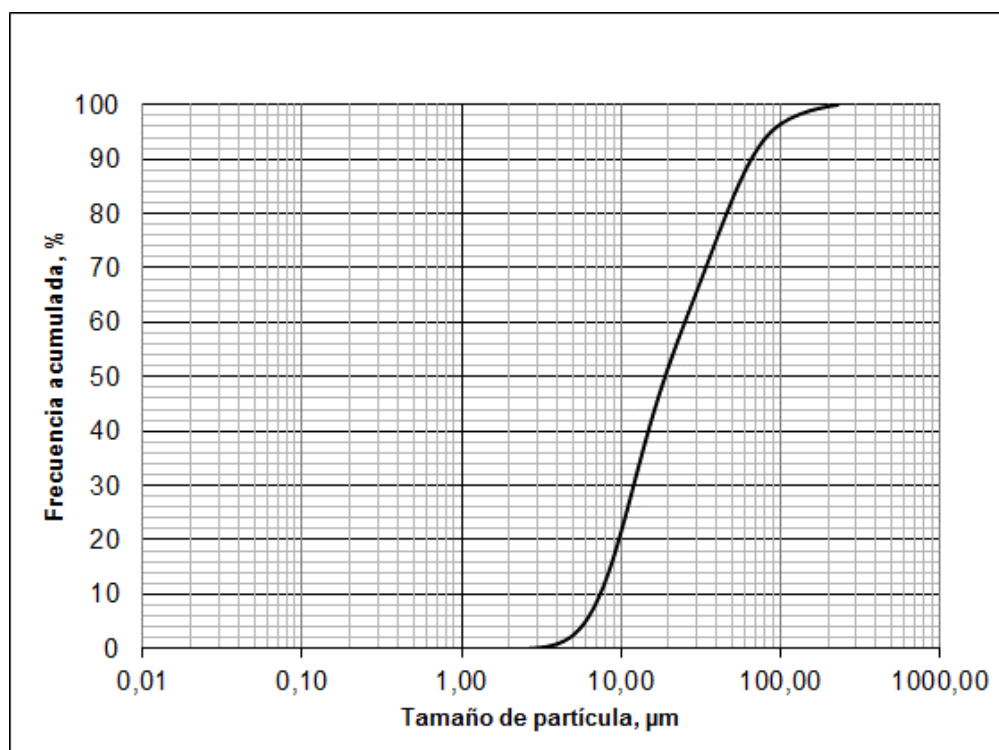


Figura 3.5. Característica de tamaño del cemento P-35

3.4 Resultados de la reactividad puzolánica

La Figura 3.6 presenta la evolución de la resistencia a la compresión para los morteros con 30 % de sustitución de cemento P-35 por los productos de calcinación a 850 °C. A los 3 días los morteros presentan valores de resistencia a la compresión notablemente inferior a los de la serie control. A esta edad la resistencia está gobernada por la reacción de hidratación del cemento, y la puzolana solo actúa como un fenómeno físico, principalmente, como efecto de relleno o efecto *filler* (Berodier and Scrivener, 2014; Cyr et al., 2005; Lawrence et al., 2005).

A partir de los 7 días la resistencia a la compresión es superior para las series con incorporación de arcillosas calcinadas, y en este caso, las diferencias en los valores de resistencia mecánica son una consecuencia de la diferencia de la disponibilidad de material reactivo y no una diferencia en el mecanismo de reacción. Los valores de resistencia para los seis ensayos realizados a cada serie a los 3, 7 y 28 días se presentan en el Anexo 1.

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados del índice de actividad de resistencia (IAR). Estos sistemas donde se emplea como material puzolánico arcilla calcinada cumplen con el IAR de acuerdo a la norma cubana NC TS 528 (NC TS 528, 2013).

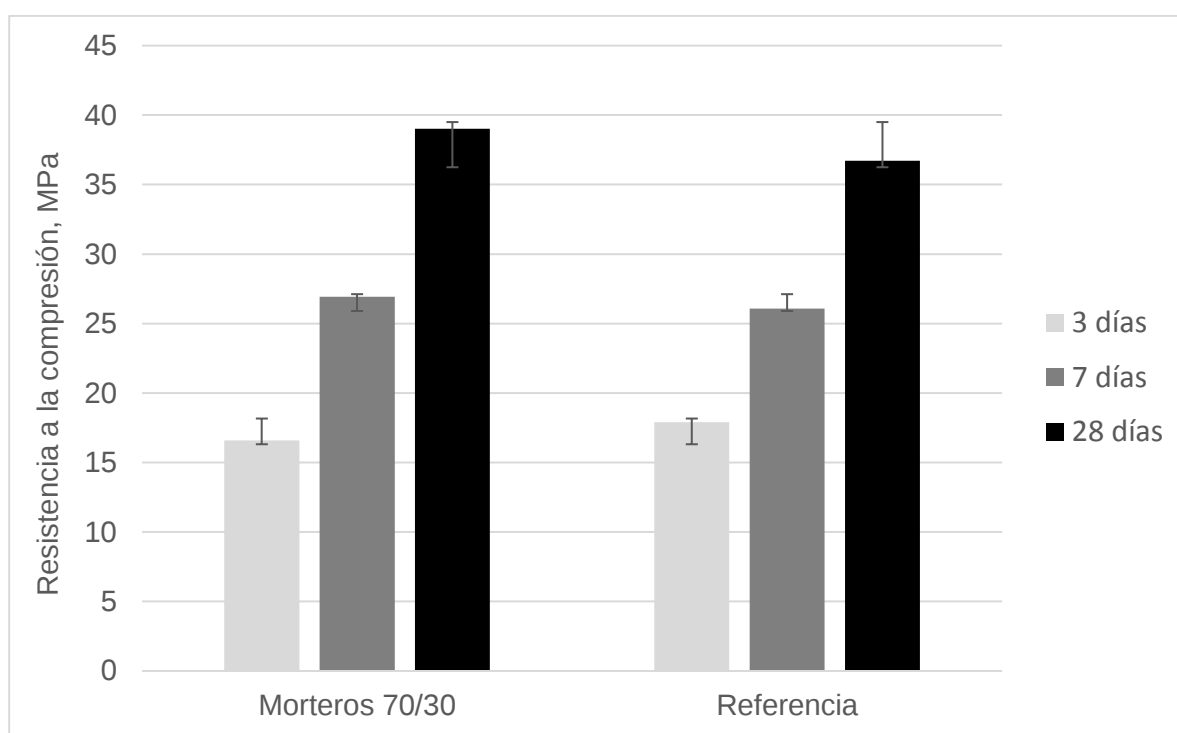


Figura 3.6. Resistencia a la compresión de los morteros con 30 % de adición

Tabla 3.2. Índice de actividad de resistencia de los morteros con adición de arcillas calcinadas

Edad del ensayo	IAR
3 días	92,69
7 días	103,28
28 días	106,26

3.5 Comportamiento físico - mecánico en sistemas cementicios LC³

Los resultados promedios de resistencia a la compresión de los morteros de cemento ternario y de referencia se presentan en la Figura 3.7. Los resultados de los seis ensayos realizados a cada serie para cada edad de ensayos se muestran en el Anexo 2. A los 3 días, donde predomina la hidratación del cemento P-35, y el efecto de relleno para el aglomerante con alto volumen de sustitución, el cemento LC³ muestra valores de resistencia a la compresión ligeramente inferior a los de la serie de control. A partir de los 7 días se observa una diferencia entre los aglomerantes LC³ y P-35, los valores de resistencia a la compresión de los sistemas LC³ superan los valores del cemento de referencia. Esto se acentúa en relación directamente proporcional al IAR de la arcilla calcinada.

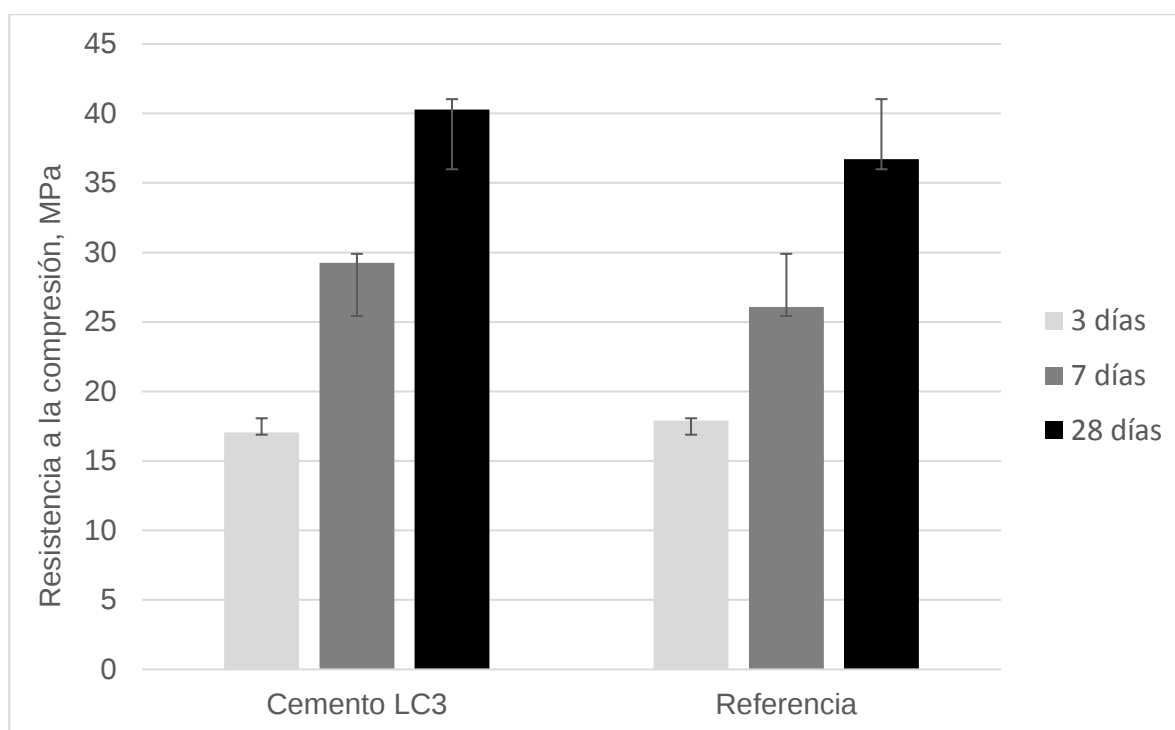


Figura 3.7. Desarrollo de resistencia a la compresión de los morteros de cemento ternario

La resistencia a la compresión desarrollada por todas las series de morteros de cementos LC³ cumplen con los requerimientos de resistencia mecánica establecidos por la norma cubana NC 1208 (NC 1208, 2017) para los cementos ternarios TAC-35, la cual establece valores mínimos de resistencia a la compresión de 17, 25 y 35 MPa para 3, 7 y 28 días, respectivamente.

Los resultados anteriores confirman las buenas potencialidades del depósito arcilloso estudiado, para ser utilizado como fuente de MCS en la producción de cementos con altos volúmenes de sustitución de clínquer en Cuba.

3.6 Ventajas de la producción de cemento ternario LC³

Moa es un municipio con un gran desarrollo industrial, dedicado fundamentalmente a la producción de subproductos de níquel. Unido a esto se proyecta un avance en el desarrollo minero metalúrgico de este territorio, vinculado a un plan de desarrollo integral. La industria de materiales de construcción es una rama del territorio que debe potenciarse con urgencia, debido a la gran demanda que existe para llevar a cabo los proyectos sociales y satisfacer las necesidades de la población.

Por lo anterior, se hace una valoración de las ventajas que trae consigo la introducción del cemento ternario LC³ a nivel local, partiendo de resultados obtenidos por diferentes autores para su introducción a nivel industrial.

La utilización de cemento con altos volúmenes de sustitución de clínquer tiene un impacto positivo sobre el medio ambiente, debido a la disminución de las emisiones de CO₂ proveniente de la descomposición del carbonato de calcio y la combustión de combustible (Figura 3.8), a partir de diferentes escenarios de producción.

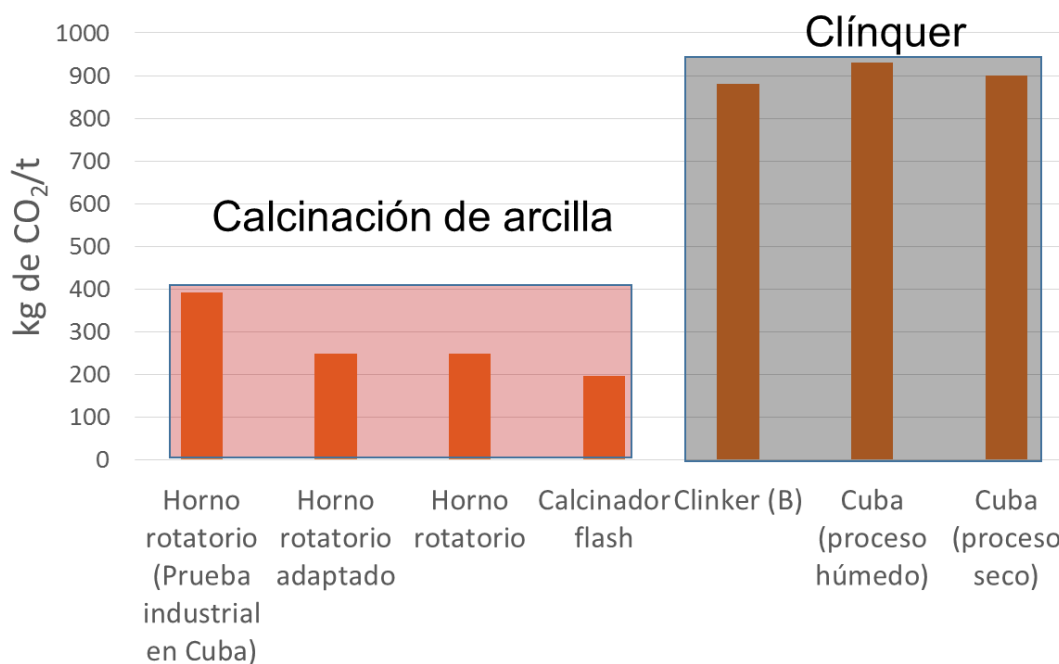


Figura 3.8. Emisiones de CO₂ de clínquer vs. calcinación de arcillas

Por otra parte, en el proceso de fabricación del cemento LC³, la temperatura de calcinación disminuye hasta aproximadamente la mitad de la temperatura necesaria para la producción del clínquer, lo cual influye notablemente en el ahorro de energía del proceso (Figura 3.9).

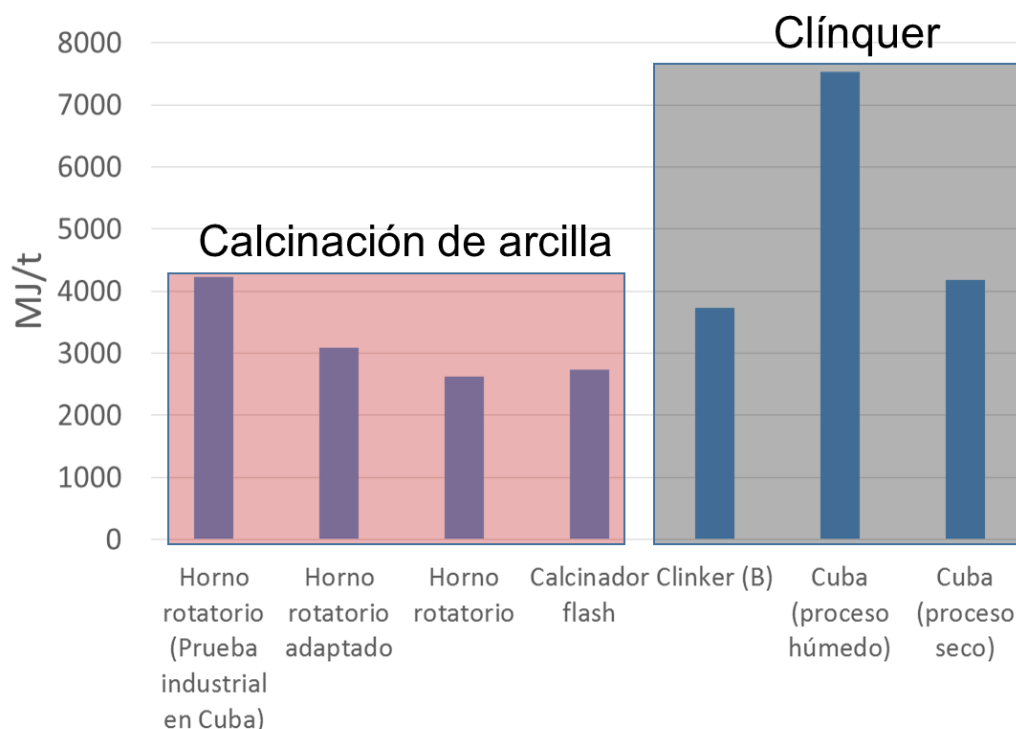


Figura 3.9. Consumo de energía de clínquer vs. calcinación de arcilla

Este cemento puede emplearse como cemento de uso general en albañilería, colocación, y la elaboración de prefabricados (bloques, adoquines, baldosas, losas y elementos de pared). Aunque todavía los resultados son conservadores, varios resultados han mostrado que puede llegar a ser utilizados en hormigones reforzados (Díaz et al., 2015; Martirena et al., 2016). En la actualidad se realizan pruebas con excelentes resultados en estructuras expuestas a ambientes agresivos, y se logra una mayor durabilidad de las construcciones realizadas (Martirena et al., 2016; Vizcaíno, 2014), en comparación con el cemento Portland sin adiciones.

La producción de cemento es una prioridad para el país, y de su disponibilidad depende el programa de desarrollo. El consumo de cemento P-35 para albañilería, colocación y bloques, necesarios para una vivienda, está en el orden de 55 a 63 % del consumo de cemento total. Por lo tanto, reducir la cantidad de aglomerante con

cemento ternario LC³, es una alternativa para incrementar la producción de prefabricados en la región y a menores costos, tomando como base los precios estimados de este producto para ser comercializado (Cancio Díaz et al., 2017; Sánchez Berriel et al., 2016).

Los precios estimados del aglomerante ternario se presentan en la Tabla 3.3. De acuerdo a la ficha de costo del cemento LC³ con 50 % de clínquer la tonelada de cemento es más barata que la producción del P-35, tanto a granel como en bolsa, que son las dos vías que se comercializan en la actualidad (Martínez Castillo, 2012). Es necesario aclarar que esta ficha no se presenta en este trabajo debido a que se realizó bajo términos contractuales entre la fábrica de cemento y el proyecto LC³.

Tabla 3.3. Precios estimados para la comercialización del LC³-50 en comparación con los actuales precios del P-35. Fuente: Sánchez (Sánchez-Berriel, 2012)

Producto	Precio de Venta
	Moneda Total/t
P-35 granel	162,82
P-35 bolsa	168,82
LC ³ -50 granel	146,55
LC ³ -50 bolsa	151,95

La reducción del costo total de producción del cemento LC³ con respecto a los cementos P-35 y PP-25 se presenta en la Figura 3.10. El LC³ puede ser producido con un 15 % de reducción de los costos totales respecto al P-35 y un 5 % respecto al PP-25.

El país pretende descentralizar aún más la producción local de materiales. La alternativa más viable, con respecto a la producción de cemento será extender el cemento producido con adiciones disponibles a nivel regional. Las opciones se concentran en la producción de cementos mezclados. Por lo tanto, la producción de cementos con arcillas calcinadas y calizas, a escala local es una alternativa de importante valor socioeconómico.

Para el caso particular de la Empresa Constructora de Obras del Poder Popular de Moa, el consumo de cemento Portland P-35, es de aproximadamente 300 t para la producción de prefabricados. Al sustituir el 45 % de cemento P-35 por aglomerante LC³, es posible reducir 135 t de cemento, que de acuerdo a los precios actuales, es

posible ahorrar en esta sola empresa 2196 pesos. Sin embargo, esto no es significativo porque la ventaja fundamental de esta sustitución radica en incrementar la producción en casi el doble, manteniendo el mismo consumo de cemento P-35.

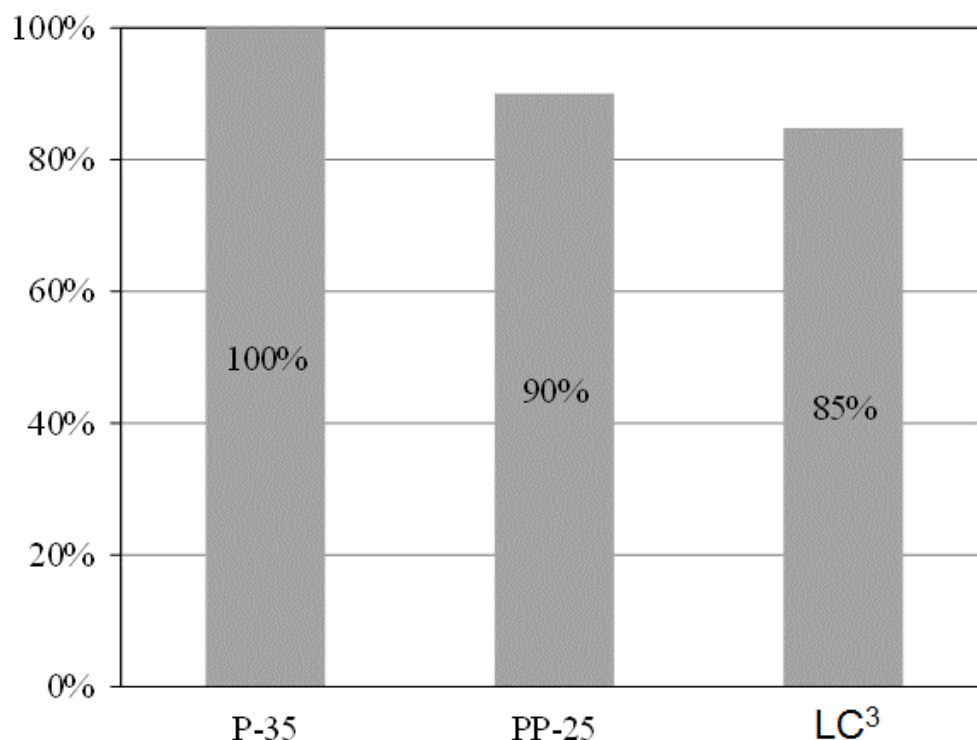


Figura 3.10. Reducción de los costos totales con respecto al costo del cemento Portland

La introducción de este sistema cementicio a escala local genera un aporte económico, por concepto de sustitución de cemento por aglomerante LC³ en la industria de materiales de construcción, a la vez que permite incrementar la producción de prefabricados a un menor costo, garantizando los estándares de calidad, y la resistencia y durabilidad ante determinados medios agresivos.

De forma general, los resultados obtenidos en el presente trabajo son alentadores, y proporcionan una alternativa para dar respuesta a la creciente demanda de materiales cementicios suplementarios que existe en el municipio de Moa, con el ahorro sustancial de 45 % de cemento Portland, y especialmente, el incremento de la producción cuando la principal dificultad que presenta la industria de materiales de construcción en el municipio es el déficit del cemento.

Conclusiones del capítulo 3

- Las arcillas estudiadas presentan una composición química y mineralógica adecuada para ser consideradas con potencial para su empleo como material cementicio suplementario en la formulación de sistemas cementicios ternarios LC³.
- La reactividad de la arcilla determinada mediante el índice de actividad de resistencia, cumplen con los valores mínimos establecidos para considerar un material con carácter puzolánico.
- La resistencia a la compresión de los sistemas ternarios LC³, muestra un comportamiento superior al cemento de referencia a partir de los 7 días, y muestra una correlación con el índice de actividad de resistencia de los morteros.
- El procedimiento seguido para la evaluación de las potencialidades, basado en criterios químicos ($\% \text{Al}_2\text{O}_3 > 18,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 > 0,3$; $\text{PPI} > 7,0$; $\% \text{CaO} < 5,0$; $\% \text{SO}_3 < 3,0$), y mineralógicos ($K^E > 40 \%$) constituye una herramienta rápida, sencilla y confiable para la selección de arcillas caoliníticas como fuente materia prima en la obtención de MCS.
- La producción de este aglomerante a nivel local constituye una alternativa de perspectivas para satisfacer la demanda de cemento en el municipio.

CONCLUSIONES

Se evaluaron las potencialidades del depósito arcilloso Almacenes en Cayo Guam, para ser empleado como material cementicio suplementario en la producción de cementos LC³, a partir de la caracterización química, mineralógica, la reactividad puzolánica y el comportamiento físico-mecánico de los aglomerantes ternarios, de lo cual se concluye que:

- El material arcilloso del sector Almacenes en Cayo Guam, se caracteriza por un alto contenido de óxido de aluminio (32,17 %), elevada relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (~0,76), alto valor de PPI (12,88 %), bajos contenidos de CaO y SO_3 , y predominio de caolinita (~77 %); composición adecuada para ser considerado con potencial para su utilización como material cementicio suplementario.
- Los morteros con incorporación de 30 % de arcillas calcinadas presentan un índice de actividad de resistencia a los 28 días de 106,26 %, lo cual indica una elevada reactividad puzolánica de acuerdo a la norma cubana NC TS 528.
- Los morteros de cemento ternario LC³ presentan valores de resistencia a la compresión superior al cemento P-35 de referencia. El comportamiento de este sistema está en correspondencia con los requerimientos de resistencia mecánica establecidos por la norma cubana NC 1208, para un cemento ternario de tipo TAC-35.
- El material arcilloso del depósito Almacenes en Cayo Guam presenta potencialidades para ser utilizado en la industria de materiales de construcción como material cementicio suplementario para la fabricación del cemento ternario de tipo LC³, basado en la composición química-mineralógica de la materia prima y el comportamiento físico-mecánico del cemento ternario.

RECOMENDACIONES

- Extender la evaluación a otros depósitos arcillosos de la región para garantizar una completa identificación de las potencialidades de las arcillas de la región como material cementicio suplementario.
- Introducir los resultados para la producción de prefabricados en la industria local de materiales.
- Elaborar un proyecto para la determinación de los recursos de arcillas caoliníticas de la región, a partir de los indicadores químicos y mineralógicos propuestos, que permita su futura explotación como fuente de materia prima para la obtención de materiales cementicios suplementarios.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almenares-Reyes, R.S., 2017. Potencialidades de arcillas caoliníticas cubanas para la obtención de materiales cementicios suplementarios (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Almenares-Reyes, R.S., 2011. Perspectivas de utilización de tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia Holguín como adiciones puzolánicas (Tesis de Maestría). Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Moa, Cuba.
- Almenares-Reyes, R.S., Alujas-Díaz, A., Poll-Legrá, L., Bassas-Noa, P.R., Betancourt-Rodríguez, S., Martirena-Hernández, J.F., Leyva-Rodríguez, C.A., 2016. Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer – arcilla calcinada – caliza (LC3). *Minería y Geología* 32, 63–76.
- Alujas, A., 2010. Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Alujas, A., Almenares, R.S., Betancourt, S., Leyva, C., 2015a. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition, in: Scrivener, K., Favier, A. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 339–345. doi:10.1007/978-94-017-9939-3_42
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K., Martirena, F., 2015b. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays : Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science* 108, 94–101. doi:10.1016/j.clay.2015.01.028
- Alujas Díaz, A., Almenares Reyes, R.S., Arcial Carratalá, F., Martirena Hernández, J.F., 2018. Proposal of a methodology for the preliminary assessment of kaolinitic clay deposits as a source of SCMs, *RILEM Bookseries*. doi:10.1007/978-94-024-

- Ambroise, J., Maximilien, S., Pera, J., 1994. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials* 1, 161–168.
- Antoni, M., 2013. Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone (Tesis Doctoral). *Faculté Sciences et Techniques de L’Ingenieur. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suiza.*
- Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., Scrivener, K., 2012. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research* 42, 1579–1589. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.006
- ASTM, 2008. ASTM C 618 08 Standard specification for coal fly ahs and raw or calcined pozzolan for in concret.
- ASTM C311/C311M - 16, 2016. Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland-cement concrete.
- Avet, F., Scrivener, K., 2016. Difference in kinetics of hydration for various grades of kaolinitic calcined clays in Limestone Calcined Clay Cement (LC3) systems, in: VI Internacional Symposium of Chemistry. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Cayo Santa María, Santa Clara, Cuba, Cuba.
- Avet, F., Snellings, R., Alujas, A., Ben, M., Scrivener, K., 2016. Development of a new rapid , relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research* 85, 1–11. doi:10.1016/j.cemconres.2016.02.015
- Barnett, K.W., Torres, E., 2010. Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from the Portland Cement Industry.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2006. General Introduction: clays, clays minerals and clay cience, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd., Amsterdam, pp. 1–18. doi:10.1016/S1572-4352(05)01001-9
- Berodier, E., Scrivener, K., 2014. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society* 97, 3764–3773.

doi:10.1111/jace.13177

- Cancio Díaz, Y., Sánchez Berriel, S., Heierli, U., Favier, A.R., Sánchez Machado, I.R., Scrivener, K.L., Martirena Hernández, J.F., Habert, G., 2017. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. *Development Engineering* 2. doi:10.1016/j.deveng.2017.06.001
- Cantu, J.C., 2001. Activación mecánica de arcillas (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, España.
- Castillo, R., 2010. Puzolanas de alta reactividad a partir de la activación térmica y mecánica de una arcilla caolinítica de baja pureza (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Cyr, M., Lawrence, P., Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research* 35, 719–730. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.030
- Damineli, B.L., John, V.M., 2012. Developing Low CO₂ Concretes: Is clinker replacement sufficient? The need of cement use efficiency improvement. *Key Engineering Materials* 517, 342–351. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.517.342
- Damtoft, J.S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D., 2008. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research* 38, 115–127. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.008
- Danner, T., 2013. Reactivity of Calcined Clays (Tesis Doctoral). NTNU, 2013:218. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
- Day, R.L., 1990. Pozzolans for use in low-cost housing. A state of the art report. Department of Civil Engineering. Universidad de Calgary, Ottawa, Canadá.
- De Weerd, K., Haha, M. Ben, Saout, G. Le, Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B., 2011a. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research* 41, 279–291. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014
- De Weerd, K., Justnes, H., 2008. Microstructure of binder from the pozzolanic reaction

- between lime and siliceous fly ash, and the effect of limestone addition, in: First International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites. RILEM PRO 61, Nanjing, pp. 107–116.
- De Weerd, K., Kjellsen, K.O., Sellevold, E., Justnes, H., 2011b. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cement and Concrete Composites* 33, 30–38. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006
- Díaz, E., Martirena, F., Alujas, A., Torrent, R., 2015. Low Carbon Cement: Durability Performance Assessment with Laboratory and Site Tests, in: Scrivener, K., Favier, A. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 277–282.
- Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R., 2010. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites* 32, 121–127. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008
- Fernández, R., 2009. *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries (Tesis Doctoral)*. Faculté Sciences et Techniques de L'Ingenieur. École Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Suiza.
- Fernández, R., Martirena, F., Scrivener, K.L., 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research* 41, 113–122. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.013
- Garg, N., Skibsted, J., 2015. Heated montmorillonite: structure, reactivity, and dissolution, in: Scrivener, K., Favier, A. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 117–124. doi:10.1007/978-94-017-9939-3_15
- Garg, N., Skibsted, J., 2014. Thermal activation of a pure montmorillonite clay and its reactivity in cementitious systems. *J. Phys. Chem. C* 118, 11464–11477. doi:10.1021/jp502529d
- Ghrici, M., Kenai, S., Said-Mansour, M., 2007. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement and Concrete Composites* 29, 542–549.

doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.04.009

- Habert, G., Choupay, N., Escadeillas, G., Guillaume, D., Montel, J.M., 2009. Clay content of argillites : Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science* 43, 322–330. doi:10.1016/j.clay.2008.09.009
- Harvey, C.C., Legaly, G., 2006. Conventional applications, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd., Amsterdam, pp. 501–540. doi:10.1016/S1572-4352(05)01016-0
- He, C., Makovicky, E., Osback, B., 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science* 9, 165–187. doi:10.1016/0169-1317(94)90018-3
- He, C., Osbaeck, B., Makovicky, E., 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research* 25, 1691–1702. doi:10.1016/0008-8846(95)00165-4
- Hendriks, C.A., Worrell, E., de Jager, D., Blok, K., Riemer, P., 1998. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry, in: *Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Interlaken, pp. 939–944.
- Höök, M., Zittel, W., Schindler, J., Aleklett, K., 2008. A supply-driven forecast for the future global coal production. A contribution to Association for the Study of Peak Oil and Gas (ASPO). Uppsala, Suecia.
- Humphreys, K., Mahasenan, M., 2002. *Toward a Sustainable Cement Industry. Substudy 8: climate change*. Geneva, Suiza.
- IEA/CSI-WBCSD, 2018. *Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry 2060*. París y Ginebra, Francia y Suiza.
- Juenger, M.C.G., Siddique, R., 2015. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research* 78, 10. doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.018
- Khan, M.I., Siddique, R., 2011. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties. *Resources, Conservation and Recycling* 57, 30–35. doi:10.1016/j.resconrec.2011.09.016

- Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and Concrete Research* 35, 1092–1105. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.004
- Makhloufi, Z., Chettih, M., Bederina, M., Kadri, E. I. H., Bouhicha, M., 2015. Effect of quaternary cementitious systems containing limestone, blast furnace slag and natural pozzolan on mechanical behavior of limestone mortars. *Construction and Building Materials* 95, 647–657. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.050
- Martínez Castillo, I., 2012. Estudio de factibilidad económico-financiera de la producción de metakaolín y su utilización en la producción de cemento en la fábrica de cemento de Siguaney, Sancti Spíritus (Trabajo de Diploma). Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Martirena, F., Alujas, A., Vizcaino, L., Berriel, S., Díaz, E., Abdel, P., Almenares, R., Scrivener, K., Antoni, M., Habert, G., Favier, A., 2016. Desarrollo y producción industrial de un cemento de bajo carbono en Cuba. *Anales de la Academia de Ciencias de Cuba* 6, 1–8.
- Méndez-Herrada, I., 2015. Evaluación de yacimientos arcillosos cubanos como fuente de materia prima para la producción de aglomerantes con altos volúmenes de sustitución de clínquer (Trabajo de Diploma). Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Mitrofánov, S.I., 1982. Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales. Editorial Mir, Moscú, Rusia.
- Mostafa, N.Y., Mohsen, Q., El-hemaly, S.A.S., El-korashy, S.A., Brown, P.W., 2010. High replacements of reactive pozzolan in blended cements : Microstructure and mechanical properties. *Cement and Concrete Composites* 32, 386–391. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.02.003
- Muller, C.J., 2005. Pozzolan activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Murray, H., 2007. Kaolin applications, in: *Applied Clay Mineralogy: Occurrences; Processing and Applications of Kaolins; Bentonites; Palygorskitesepiolite; and Common Clays*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 85–109.

- NC 1208, 2017. Cemento Ternario - Especificaciones.
- NC 506, 2013. Cemento hidráulico. Método de ensayo. Determinación de la resistencia mecánica.
- NC 96, 2011. Cemento con adición activa. Especificaciones.
- NC TS 527, 2013. Cemento hidráulico-Métodos de ensayo-Evaluación de las puzolanas.
- NC TS 528, 2013. Cemento hidráulico - Puzolanas- Especificaciones.
- Njila, T., Díaz-Martínez, R., 2016. Estudio químico-mineralógico de los perfiles lateríticos ferrosialíticos en los sectores Téneme, Farallones y Cayo Guam en el noreste de Cuba. *Revista Geológica de América Central* 54, 67–83. doi:10.15517/rgac.v54i0.21149
- Njila, T., Díaz, R., Orozco, G., Rojas, L.A., 2010. An overview of non-nickeliferous weathering crusts in Eastern Cuba. *Minería y Geología* 26, 14–34.
- Nkoumbou, C., Njoya, A., Njoya, D., Grosbois, C., Njopwouo, D., Yvon, J., Martin, F., 2009. Kaolin from Mayouom (Western Cameroon): Industrial suitability evaluation. *Applied Clay Science* 43, 118–124. doi:10.1016/j.clay.2008.07.019
- Özbay, E., Karahan, O., Lachemi, M., Hossain, K.M.A., Duran Atis, C., 2012. Investigation of Properties of Engineered Cementitious Composites Incorporating High Volumes of Fly Ash and Metakaolin. *ACI Materials Journal* septiembre.
- Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T., Kakali, G., 2007. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science* 42, 2967–2973. doi:10.1007/s10853-006-0531-8
- Papadakis, V.G., Tsimas, S., 2002. Supplementary cementing materials in concrete Part I: efficiency and design. *Cement and Concrete Research* 32, 1525–1532. doi:S0008-8846(02)00827-X
- Pérez, A., Favier, A., Scrivener, K., Martirena, F., 2018. Influence grinding procedure, limestone content and psd of components on properties of clinker-calcined clay-limestone cements produced by intergrinding. *RILEM Bookseries* 16, 358–365. doi:10.1007/978-94-024-1207-9_58

- Poll-Legrá, L., Almenares-Reyes, R.S., Romero-Ramírez, Y., Alujas-Díaz, A., Leyva-Rodríguez, C.A., Martirena-Hernández, J.F., 2016. Evaluación de la actividad puzolánica del material arcilloso del depósito La Delta Moa, Cuba. *Minería y Geología* 32, 15–27.
- Pons, J., Leyva, C., 1996. Empleo de las arcillas ferrocaoliníticas – gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. *Minería y Geología* 13, 93–97.
- Pons, J., Pérez, O., Ramírez, B., Ramírez, M., 1997. Caracterización de las arcillas refractarias de la zona de Cayo Guam y su empleo en la fundición. *Minería y Geología* 14, 19–23.
- Poon, C.S., Lam, L., Kou, S.C., Lin, Z.S., 1999. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. *Construction and Building Materials* 13, 427–432. doi:10.1016/s0950-0618(99)00048-3
- Pruett, R.J., 2015. Kaolin deposits and their uses: Northern Brazil and Georgia, USA. *Applied Clay Science* 131, 3–13. doi:10.1016/j.clay.2016.01.048
- Ramezaniapour, A.A., 2014. *Cement Replacement Materials. Properties, Durability, Sustainability*. Springer-Verlag Berlin Heidel, Heidelberg/ New York/ Dordrecht/ London, Netherlands. doi:10.1007/978-3-642-36721-2
- Rocha, D., Almenares, R., Sanchez, S., Alujas, A., Martirena, F., 2018. Standardization strategy of low carbon cement in Cuba. Case study for “siguaney” cement factory, RILEM Bookseries. doi:10.1007/978-94-024-1207-9_63
- Sánchez-Berriel, S., 2012. Estudio de factibilidad técnico-económica para la introducción del metakaolín en la industria de cemento “Siguaney”, Sancti Spíritus. Santa Clara, Cuba.
- Sánchez Berriel, S., Favier, A., Domínguez, E.R., Sánchez Machado, I.R., Heierli, U., Scrivener, K., Martirena Hernández, F., Habert, G., 2016. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. *Journal of Cleaner Production* 124, 361–369. doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.125
- Scrivener, K.L., 2014. Options for the future of cement. *The Indian Concrete Journal*

88, 11–21.

- Shi, C., Day, R.L., 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research* 31, 813–818. doi:10.1016/s0008-8846(01)00481-1
- Snellings, R., 2011. Mineralogical study of the pozzolanic properties of natural zeolites (Tesis Doctoral). Katholieke Universiteit Leuven, Heverlee, Bélgica.
- Talero, R., Rahhal, V., 2009. Calorimetric comparison of Portland cements containing silica fume and metakaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 96, 383–393. doi:10.1007/s10973-008-9096-x
- Tironi, A., 2013. Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica (Tesis doctoral). Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Argentina.
- Tobón, J.I., 2004. Rellenos industriales minerales (Trabajo de promoción a la categoría de profesor asociado). Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- Toledo Filho, R.D., Gonçalves, J.P., Americano, B.B., Fairbairn, E.M.R., 2007. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. *Cement and Concrete Research* 37, 1357–1365. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.005
- U.S. Geological Survey, 2018. Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey. Reston, Virginia, Estados Unidos.
- Vance, K., Arora, A., Sant, G., Neithalath, N., 2015. Rheological evaluations of interground and blended cement-limestone suspensions. *Construction and Building Materials*. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.054
- Vance, K., Kumar, A., Sant, G., Neithalath, N., 2013. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. *Cement and Concrete Research* 52, 196–207. doi:10.1016/j.cemconres.2013.07.007
- Vázquez Pérez, A., 2016. Evaluación de depósitos arcillosos en la región central de Cuba como fuente de materias primas para la obtención de puzolanas de alta

- reactividad (Trabajo de Diploma). Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Villar-Cociña, E., Rojas, M.F., Morales, E. V, Savastano Jr, H., 2009. Study of the pozzolanic reaction kinetics in sugar cane bagasse-clay ash/calcium hydroxide system: Kinetic parameters and pozzolanic activity. *Advances in Cement Research* 21, 23–30. doi:10.1680/adcr.2007.00042
- Vizcaíno-Andrés, L.M., Sánchez-Berriel, S., Damas-Carrera, S., Pérez-Hernández, A., Scrivener, K.L., Martirena-Hernández, J.F., 2015. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Materiales de Construcción*. doi:10.3989/mc.2015.00614
- Vizcaíno, L., Sánchez, S., Pérez, A., Damas, S., Scrivener, K., Martirena, F., 2015. Industrial trial to produce low clinker, low carbon cement. *Materiales de Construcción* 65, e045. doi:10.3989/mc.2015.00614
- Vizcaíno, L.M., 2014. Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer - arcilla calcinada - caliza (Tesis Doctoral). Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba.
- Vizcayno, C., Gutiérrez, R.M. De, Castello, R., Rodriguez, E., Guerrero, C.E., 2009. Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Applied Clay Science* 49, 405–413. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.008
- WBCSD, 2015. Low carbon technology partnerships initiative (LCTPi). Geneve, Suiza.
- Wild, S., Khatib, J.. , 1997. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* 27, 137–146.
- Wild, S., Khatib, J.M., Jones, A., 1996. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticized metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research* 26, 1537–1544. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(96)00148-2

ANEXOS

Anexo 1. Resultados de resistencia a la compresión de las series de morteros con incorporación de 30 % de arcilla calcinada. Los resultados están expresados en MPa.

Aglomerantes	1er ensayo	2do ensayo	3er ensayo	4to ensayo	5to ensayo	6to ensayo	Promedio
3 días							
Morteros 70/30	17,02	17,63	16,28	15,47	16,85	16,27	16,59
Referencia	17,29	17,96	17,90	19,33	17,57	17,32	17,90
7 días							
Morteros 70/30	27,58	26,56	26,66	26,86	26,77	27,2	26,94
Referencia	25,14	25,27	26,89	26,47	26,51	26,21	26,08
28 días							
Morteros 70/30	37,36	38,21	39,22	39,54	39,56	40,25	39,02
Referencia	36,96	37,22	36,63	36,74	36,54	36,26	36,73

Anexo 2. Resultados de resistencia a la compresión de las series de morteros de cementos ternarios LC³. Los resultados están expresados en MPa.

Aglomerantes	1er ensayo	2do ensayo	3er ensayo	4to ensayo	5to ensayo	6to ensayo	Promedio
3 días							
Cemento LC ³	16,12	15,96	18,08	18,06	16,12	18,02	17,06
Referencia	17,29	17,96	17,90	19,33	17,57	17,32	17,90
7 días							
Cemento LC ³	29,32	30,12	29,30	30,24	28,23	28,26	29,25
Referencia	25,14	25,27	26,89	26,47	26,51	26,21	26,08
28 días							
Cemento LC ³	40,23	40,23	41,33	39,21	40,24	40,52	40,29
Referencia	36,96	37,22	36,63	36,74	36,54	36,26	36,73